



UNIVERSIDADE DA BEIRA INTERIOR
Engenharia

**Avaliação do comportamento ao choque térmico
de refractários de 100% alumina
Técnica de ultra-sons e resistência mecânica**

Daniel Proença Goulão Claro

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Electromecânica
(2º ciclo de estudos)

Orientador: Prof. Doutor Abílio Manuel Pereira da Silva

Covilhã, Junho de 2013

Agradecimentos

Só com a colaboração de várias pessoas foi possível a elaboração desta dissertação e é por esta razão que aproveito para expor aqui os meus agradecimentos.

Expresso o meu maior agradecimento ao Professor Doutor Abílio Manuel Pereira da Silva pela sua enorme dedicação e apoio durante o meu trabalho. Sinto-me profundamente agradecido pelo excelente apoio e permanente disponibilidade em me atender e orientar durante o progresso da minha dissertação. Agradeço também a oportunidade que me deu em trabalhar num tema que contém conteúdos que sempre me agradaram.

Ao senhor José Paulo Proença Guerra, assistente técnico no Departamento de Engenharia Electromecânica, pelo apoio no laboratório.

À Engenheira Ana Paula de Ascensão Rosa Gomes, técnica superior do Centro de Óptica da Universidade da Beira Interior, pela ajuda em disponibilizar imagens obtidas pelo microscópio metalográfico.

À senhora Olga Maria Farias Correia Melchior Abrantes, técnica superior nos Serviços de Documentação da Biblioteca da Universidade da Beira Interior, pelo apoio na obtenção de livros pelo sistema de inter-bibliotecas.

Aos meus colegas de laboratório, Stéphanie, Jesus e Bruno pelas pequenas ajudas e companhia.

Deixo também um agradecimento aos bons professores que tive e a todos os amigos que me acompanharam desde a minha entrada na Universidade, em especial ao Radu Godina e à Liliana Loureiro.

Agradeço à minha família, nomeadamente aos meus pais e irmão, que sempre me apoiaram e acreditaram em mim durante o meu percurso académico.

Resumo

O sector siderúrgico é o maior consumidor de refractários e as práticas utilizadas nesta indústria, conduzem ao aparecimento de tensões térmicas nos revestimentos devido a variações bruscas de temperatura. Estas tensões são responsáveis pelo aparecimento do choque térmico, que contribui para a deterioração do revestimento refractário, através da formação e propagação de fissuras. A elaboração desta dissertação surgiu com a necessidade de compreender o efeito do choque térmico na integridade estrutural dum betão refractário auto-escoante 100% de alumina, a diferentes temperaturas e com um número de ciclos estabelecido.

Utilizando corpos de prova de 100% alumina (extensamente caracterizados em trabalhos prévios), com entalhe, iniciou-se o ensaio de aquecimento e arrefecimento sucessivos em que a degradação sofrida foi analisada com uma técnica não destrutiva, recorrendo à medição da velocidade de propagação de ultra-sons, utilizando o aparelho “TICO Proceq”. Com os resultados obtidos da velocidade sónica determinou-se a queda do módulo de elasticidade dinâmico em cada ciclo.

A etapa seguinte consistiu em examinar o volume e tamanho de fissuras presentes na superfície das amostras. Por último, os corpos de prova após suportarem um número pretendido de variações bruscas de temperatura foram testados numa máquina servo-hidráulica por forma a obter uma fractura estável. Com o registo obtido da curva carga-deslocamento, foram determinadas as propriedades mecânicas, das diferentes situações de choque térmico sofridas.

Palavras-chave

Alumina, betão refractário auto-escoante, choque térmico, módulo de elasticidade dinâmico, propriedades mecânicas, ultra-sons.

Abstract

The steel industry is the largest consumer of refractories and due to its practices it can cause the appearance of thermal stresses in the coatings due to rapid changes in temperature. These stresses are responsible for the development of thermal shock which leads to the deterioration of the refractory coating through the formation and propagation of fissures. The development of this thesis urged the necessity to understand the effect of the thermal shock on the structural integrity of a 100 % alumina self-flow refractory concrete at different temperatures and with a set number of cycles.

Using fabricated samples of 100% alumina (extensively characterized in previous works), notched, the test consisted in a consecutive heating and cooling in order to analyze the suffered deterioration with a nondestructive technique by measuring the propagation speed of ultrasonic waves and by using a "TICO" device. With the obtained results from the sonic speed it was established the drop of the dynamic modulus of elasticity in each cycle.

The next step was to examine the quantity and size of the fissures on the surface of the samples and finally, after withstand a desired number of rapid changes in temperature - the specimens were tested in a servo-hydraulic machine in order to get a stable fracture. With the data obtained from the load-displacement relationship it was established the mechanical properties of the different thermal shock situations.

Keywords

Alumina, self-flow refractory castables, thermal shock, dynamic elastic modulus, mechanical properties, ultrasonic.

Índice

1- Introdução	1
1.1-Importância do desenvolvimento dos refractários	1
1.2- Motivação	2
2- Estado da Arte	3
2.1- Cerâmicas refractárias	3
2.2- Evolução dos refractários	4
2.3- Mercado dos refractários e do aço	6
2.3.1- Consumo de refractários na produção de aço	7
2.3.2- Matérias-primas	8
2.3.2- Europa e Portugal	8
2.4- Classificação dos refractários	9
2.3.1- Classificação com base na natureza química	9
2.2.1- Classificação com base na sua forma	10
2.5- Betões refractários	11
2.5.1- Caracterização dos betões refractários	12
2.5.2- Betão refractário sem cimento	12
2.6- A Alumina	13
2.6.1- Processo de Bayer	15
2.7- Propriedades mecânicas, físicas e térmicas	16
2.7.1- Fractura	16
2.7.2- Porosidade	18
2.7.3- Choque térmico	19
3- Materiais e metodologia experimental	21
3.1- Características da matéria-prima	21
3.1.1- Alumina tabular	22
3.1.2- Alumina reactiva	22
3.1.3- Classes granulométricas	22
3.2- Fabrico dos provetes de ensaio	24
3.2.1- Processo de dosagem	26
3.2.2- Processo de mistura	27
3.2.3- Processo de secagem	28
3.2.4- Processo de sinterização	29
3.2.5- Processo de entalhamento	30
3.3- Resistência ao choque térmico	31
3.4- Avaliação do dano	31
3.5- Ensaio de choque térmico em ar ambiente	32

3.6- Medição da velocidade de propagação dos ultra-sons	33
3.7- Análise de imagens	35
3.8- Caracterização mecânica do refractário	36
3.8.1- Tenacidade à fractura	37
3.8.2- Módulo de ruptura	39
3.8.3- Energia de fractura	39
3.8.4- Parâmetros de resistência ao choque térmico	40
4- Análise e discussão dos resultados	41
4.1- Avaliação do dano por choque térmico em função do MOEd	41
4.1.1- Perda do MOEd a diferentes temperaturas	41
4.1.2- Perda do MOEd à mesma temperatura	43
4.2- Factores que influenciam a medição da VS	44
4.3- Avaliação do choque térmico através da observação de imagens	46
4.4- Ensaio destrutivos utilizados na avaliação mecânica	48
5- Conclusões	55
5.1- Conclusões sobre o trabalho desenvolvido	55
5.2- Sugestões para trabalhos futuros	56
Referências Bibliográficas	59
Anexos	65
Anexo A-Velocidade sónica	66
Anexo B-Imagens de radiação emitida a diferentes temperaturas	69

Lista de Figuras

Figura 2.1 – Alguns exemplos de fornos utilizados na siderurgia: a) conversor de “Bessemer”⁽¹¹⁾; b) conversor de “Siemens-Martin”⁽¹²⁾; c) Forno de Arco eléctrico⁽¹³⁾.

Figura 2.2 – Principais países produtores de refractários em 2007⁽¹³⁾.

Figura 2.3 – Principais indústrias e países consumidores de refractários: a) Percentagem de consumo refractário por indústria⁽¹⁹⁾; b) Consumo em Milhares de toneladas de refractários por país⁽²¹⁾.

Figura 2.4 – Consumo específico de refractário na siderurgia⁽²²⁾.

Figura 2.5 – Índice do aumento de preço das matérias-primas⁽²⁴⁾.

Figura 2.6 – A produção europeia de produtos refractários (1000t) entre os países da UE em 2002⁽²⁹⁾.

Figura 2.7 – Taxa de fluência em função da temperatura para diversos betões refractários à base de corundo: zona 1) ULCC; zona 2) ZCC à base ρ - Al_2O_3 hidratável; 3) ZCC com alto teor de ρ - Al_2O_3 na matriz⁽¹⁶⁾.

Figura 2.8 – Sequência da desidratação de diferentes hidróxidos de alumina em ar, onde as zonas abertas são zonas de transição⁽³⁶⁾.

Figura 2.9 – Representação esquemática das principais fases de obtenção de alumina a partir de bauxite, pelo processo de Bayer⁽³⁹⁾.

Figura 2.10 – Curvas de tensão-deformação, que mostram o comportamento linear e elástico de alumina densa e policristalina: a) fractura ocorre em uma tensão compressiva de 2.100 MPa; b) fractura ocorre em uma tensão de tracção de 280 MPa⁽⁴⁰⁾.

Figura 2.11 – Influência da porosidade sobre alumina à temperatura ambiente: a) resistência à flexão; b) módulo de elasticidade⁽⁷⁾.

Figura 2.12 – Ilustração das quedas de temperatura que produzem falha por choque térmico. A queda de temperatura necessária para produzir fractura (T_0-T') é traçada em função de um parâmetro de transferência de calor ($r_m h$)⁽⁴⁰⁾.

Figura 2.13 – Distribuição de temperatura e de tensões em uma placa plana resfriada na superfície⁽⁴¹⁾.

Figura 3.1 – Aparência das três classes de alumina tabular comercial utilizadas como agregado.

Figura 3.2 – Peneiração da alumina tabular comercial [0,0-0,2] mm: a) peneiração por via húmida para obtenção da classe de pó $<25\mu\text{m}$ ⁽⁶⁾; b) abertura de malha de 230 mesh utilizada para a obtenção da classe de pó $<63\mu\text{m}$.

Figura 3.3 – Aparência geral, do tamanho dos pós entre a classe $<25\mu\text{m}$ e $<63\mu\text{m}$, ambas obtidas por peneiração da classe de alumina comercial [0,0-0,2] mm.

Figura 3.4 – Balanças utilizadas na pesagem dos componentes da mistura: a) balança da marca OHAUS modelo TP2KS ; b) balança da marca Oertling série VA .

Figura 3.5 – Procedimento da mistura: a) Misturadora *Tecnotest modelo B205/X5* ⁽⁴⁸⁾; b) adição intermitente de água; c) homogeneização da mistura.

Figura 3.6 – Etapas da secagem: a) vazamento da pasta para os moldes metálicos 2; b) secagem ao ar livre; c) secagem dos provetes consolidados na estufa.

Figura 3.7 – Mufla *Termolab*, utilizada na sinterização dos corpos de prova.

Figura 3.8 – Curva de queima no controlador da mufla.

Figura 3.9 – Máquina de corte *Struers Accutom 2*: a) vista geral da máquina de corte 2; b) concepção do entalhe no provete

Figura 3.10 – Concepção da ponta do entalhe em “V”: a) microscópio *Nikon Optiphot*, utilizado na verificação do entalhe; b) execução do entalhe chevron.

Figura 3.11 – Ensaio de choque térmico em ar ambiente: a) Colocação dos provetes na mufla; b) Medição da temperatura dos provetes pelo termómetro digital *Fluke 54II* durante o arrefecimento.

Figura 3.12 – Equipamento e procedimento utilizado na medição : a) aparelho “*TICO Proceq*” com respectivos transdutores e acoplante líquido; b) representação do método de leitura directa ⁽⁵⁷⁾.

Figura 3.13 – Equipamento utilizado na observação da superfície dos provetes: a) aspecto geral do microscópio metalográfico *Leica MEF4M*; b) imagem pormenorizada do entalhe de um provete com uma ampliação de 50x.

Figura 3.14 – Equipamento utilizado no estudo das propriedades mecânicas: a) aspecto geral da máquina servo-hidráulica *INSTRON modelo 1341*; b) corpo de prova fracturado com o extensómetro, após o ensaio de flexão em 3 pontos.

Figura 3.15 – Esquema do ensaio de flexão a 3 pontos utilizando o método *SVENB* com as respectivas dimensões utilizadas.

Figura 3.16 – Ilustração das curvas típicas tempo-carga: (A) catastrófica, (B) semi-estável e (C) fractura estável ⁽⁶⁷⁾.

Figura 4.1 – Variação do módulo de elasticidade dinâmico a diferentes temperaturas após 5 ciclos de choque térmico.

Figura 4.2 – Variação do módulo de elasticidade dinâmico a diferentes temperaturas após 10 ciclos de choque térmico.

Figura 4.3 – Variação do módulo de elasticidade dinâmico a diferentes temperaturas após 15 ciclos de choque térmico.

Figura 4.4 – Variação do módulo de elasticidade dinâmico a 800°C para 5, 10 e 15 ciclos.

Figura 4.5 – Variação do módulo de elasticidade dinâmico a 1000°C para 5, 10 e 15 ciclos.

Figura 4.6 – Variação do módulo de elasticidade dinâmico a 1200°C para 5, 10 e 15 ciclos.

Figura 4.7 – Variação da velocidade sónica (VS) em três corpos de prova a diferentes temperaturas.

Figura 4.8 – Microfissura presente no entalhe do provete *C1N10* após 10 ciclos térmicos a 1000°C.

Figura 4.9 – Superfície do provete C3N10 após 10 ciclos a 1200°C: a) microfissuras presentes na superfície; b) pormenor com a ampliação de uma microfissura.

Figura 4.10 – Curva carga-deslocamento para os corpos de prova que não sofreram choque térmico.

Figura 4.11 – Curva carga-deslocamento para os provetes que suportaram 5 ciclos térmicos.

Figura 4.12 – Curva carga-deslocamento para os provetes que suportaram 10 ciclos térmicos.

Figura 4.13 – Curva carga-deslocamento para os provetes que suportaram 15 ciclos térmicos.

Figura 4.14 – Resistência mecânica (MOR), em função dos ciclos de choque térmico e respectivas temperaturas.

Figura 4.15 – Energia de fractura, em função dos ciclos de choque térmico e respectivas temperaturas.

Figura 4.16 – R'''' em função do número dos ciclos de choque térmico e respectivas temperaturas.

Figura 4.17 – R_{st} em função do número dos ciclos de choque térmico e respectivas temperaturas.

Figura A.1 – Valor médio da leitura da velocidade-sónica com as respectivas leituras máximas e mínimas registadas, para o ensaio de 5 ciclos a 800°C.

Figura A.2 – Valor médio da leitura da velocidade-sónica com as respectivas leituras máximas e mínimas registadas, para o ensaio de 10 ciclos a 800°C.

Figura A.3 – Valor médio da leitura da velocidade-sónica com as respectivas leituras máximas e mínimas registadas, para o ensaio de 15 ciclos a 800°C.

Figura A.4 – Valor médio da leitura da velocidade-sónica com as respectivas leituras máximas e mínimas registadas, para o ensaio de 5 ciclos a 1000°C.

Figura A.5 – Valor médio da leitura da velocidade-sónica com as respectivas leituras máximas e mínimas registadas, para o ensaio de 10 ciclos a 1000°C.

Figura A.6 – Valor médio da leitura da velocidade-sónica com as respectivas leituras máximas e mínimas registadas, para o ensaio de 15 ciclos a 1000°C.

Figura A.7 – Valor médio da leitura da velocidade-sónica com as respectivas leituras máximas e mínimas registadas, para o ensaio de 5 ciclos a 1200°C.

Figura A.8 – Valor médio da leitura da velocidade-sónica com as respectivas leituras máximas e mínimas registadas, para o ensaio de 10 ciclos a 1200°C.

Figura A.9 – Valor médio da leitura da velocidade-sónica com as respectivas leituras máximas e mínimas registadas, para o ensaio de 15 ciclos a 1200°C.

Figura B.1 – Temperaturas de ensaio: a) ensaio a 800°C; b) ensaio a 1000°C; c) ensaio a 1200°C.

Figura B.2 – Comparação entre um provete a 1200°C e um provete à temperatura ambiente.

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 – Classificação de refractários de alumina e alumino-silicatos com base no teor de cimento ⁽³¹⁾.

Tabela 2.2 – Propriedades mecânicas e térmicas do óxido de alumínio ⁽³⁷⁾.

Tabela 3.1 – Composição química da alumina tabular e reactiva, segundo os dados da “Almatis” ^(42,43).

Tabela 3.2 – Distribuição granulométrica das classes [0,0-0,2], [0,2-0,6], [0,5-1,0] e [1,0-3,0] mm de alumina tabular, conforme os dados obtidos de acordo com a norma DIN/ISO 3310/1 pelo Cilas 1064 segundo a “Almatis” ⁽⁴²⁾.

Tabela 3.3 – Designação das misturas e respectivos teores de agregado, para matriz constante ⁽⁶⁾.

Tabela 3.4 – Área superficial específica e massa de cada classe granulométrica contida na mistura M47,A52,5_9 com 2000g de massa ⁽⁶⁾.

Tabela 3.5 – Valor de temperatura correspondente às letras A, B e C.

Tabela 4.1 – Variação da velocidade sónica (VS) em função da temperatura de medição.

Tabela 4.2 – Propriedades mecânicas dos provetes que não sofreram choque térmico.

Tabela 4.3 – Propriedades mecânicas dos provetes que suportaram 5, 10 e 15 choques térmicos a 800°C.

Tabela 4.4 – Propriedades mecânicas dos provetes que suportaram 5, 10 e 15 choques térmicos a 1000°C.

Tabela 4.5 – Propriedades mecânicas dos provetes que suportaram 5, 10 e 15 choques térmicos a 1200°C.

Lista de Acrónimos

AA	Absorção de água
a.C.	Antes de cristo
ASTM	“American Society for Testing and Materials” Sociedade americana para testes de materiais
BD	“Bulk Density”, densidade do corpo
BS	“British Standards”
BOF	“Basic Oxygen Furnace”, convertidor a oxigénio
CIMPOR	Cimentos de Portugal
CMOD	“Crack Mouth Opening Displacement”, Velocidade do deslocamento da abertura da boca da trinca
DA	Densidade aparente
d.C.	Depois de cristo
DIN	“Deutsches Institut für Normung”, Instituto Alemão de Normalização
EAF	“Electric Arc Furnace”, Forno de arco eléctrico
e.g	Abreviatura de “Exempli gratia”, expressão latina para “por exemplo”
ISO	“International Standard Organization”
LCC	“Low Cement Castable”, Betão refractário de baixo teor de cimento
MCC	“Medium Cement Castable”, Betão refractário de médio teor de cimento
MEV	Microscopia electrónica de varrimento
MET	Microscopia electrónica de transmissão
MO	Microscopia óptica
MOE	“Modulus of Elasticity”, Módulo de elasticidade
MOEd	Módulo de elasticidade dinâmico
MOR	“Modulus of Rupture”, Módulo de ruptura à flexão
MR	Materiais Refractários
NCC	“No Cement Castable”, Betão refractário sem cimento
NF	“Norme Française”, Norma Francesa
OHF	“Open Hearth Furnace”, Forno de soleira
PA	Porosidade aparente
PM	Perda de massa
PRE	Federação Europeia dos Fabricantes de Produtos Refractários
RL	Retracção Linear
SECIL	Companhia Geral da Cal e Cimento, S.A.
SENB	“Single Edge Notch Beam”, Barra com um único entalhe
SEVNB	“Single Edge V-Notch Beam”, Barra com um único entalhe em Chevron
SFRC	“Self-flow Refractory Castable”, Betão refractário auto-escoante
SSA	“Specific Surface Area”, área superficial específica
UBI	Universidade da Beira Interior
UNI	“Ente Nazionale Italiano di Unificazione”, Organização italiana de Normalização
UPVT	“Ultrasonic Pulse Velocity Testing”
ULCC	“Ultra Low Cement Castable”, Betão refractário de ultra baixo teor de cimento
ZCC	“Zero Cement Castable”, Betão refractário sem cimento

Capítulo 1

Introdução

Na presente secção é enquadrado a relevância do trabalho desenvolvido nesta dissertação, bem como o motivo que levou a estudar a degradação por choque térmico. Nesta parte introdutória são indicadas as influências, desenvolvimento e tendências da indústria refractária.

1.1 Importância do desenvolvimento dos refractários

Os refractários são componentes utilizados em unidades que operam a elevadas temperaturas. Entre os diversos consumidores de refractários, a siderurgia tem sido o principal consumidor de refractários. O desenvolvimento e o perfil dos refractários mais solicitados são influenciados pelas exigências e mudanças nos processos da indústria siderúrgica ^(1,2). Um dado histórico que serve de modelo para demonstrar esta realidade é o caso dos factores económicos ocorridos nas décadas de 70 e 80, como a crise do petróleo e o desenvolvimento de materiais alternativos como plásticos, metais não ferrosos e compósitos de alta tecnologia. Estes factores induziram mudanças na indústria siderúrgica, para que esta pudesse adaptar-se à nova realidade económica, de modo semelhante a indústria refractária sentiu-se pressionada a aperfeiçoar a sua tecnologia. Um dos factores que permitiram o avanço da indústria nesse período foi o desenvolvimento das técnicas de produção e instalação de refractários monolíticos, que apresentam maior versatilidade e menor custo em relação aos pré-moldados ^(1,3).

Apesar do declínio da produção global de refractários, a produção de revestimentos monolíticos continua apresentar um aumento sensível, em especial a de betões. A crescente substituição de refractários moldados por monolíticos advém da sofisticação atingido pelos recentes materiais que têm vindo a ser desenvolvidos, tendo como resultado inesperado a convergência de interesses de utilizadores e fabricantes. Um dos desenvolvimentos que veio acelerar a substituição dos revestimentos de tijolos por revestimentos monolíticos foi a diminuição do teor de CaO que melhora a resistência mecânica e à corrosão a temperaturas elevadas ⁽¹⁾. A redução do teor de CaO desenvolveu-se através do conhecimento da importância da escoabilidade e empacotamento das partículas, que são modificadas em função da granulometria e estado de dispersão da matriz do betão.

Actualmente já foram concebidos betões refractários isentos de qualquer ligante hidráulico, designado por betão refractário de zero cimento que associa os benefícios da isenção de CaO com a autoescoabilidade. A obtenção deste refractário foi possível através da optimização da

distribuição granulométrica do betão e uma adequada dispersão da matriz, requisitos essenciais para se garantir elevada fluidez e boa resistência mecânica a verde. A vantagem deste tipo de betão refractário é que associa os benefícios da isenção de CaO, com a autoescobalidade que permite facilidade e velocidade de aplicação do revestimento refractário, uma vez que dispensa a utilização de técnicas penosas e demoradas ⁽⁴⁾.

O consumo específico de refractários na indústria siderúrgica tem sido sucessivamente reduzido ao longo do tempo, face à evolução das técnicas de produção do aço e ao avanço no desenvolvimento de novos materiais refractários. Estas melhorias são resultados de uma melhor percepção do dano provocado pelo choque térmico e a sua relação com outros modos de degradação destes materiais, incluindo erosão e ataque por escória. As práticas metalúrgicas conduzem a gradientes e variações cíclicas de temperatura nos revestimentos em serviço, causando geração de tensões térmicas, que podem provocar o crescimento de trincas no refractário condição conhecida por dano por choque térmico que afecta o seu desempenho. A resistência ao dano por choque térmico é uma característica importante dos materiais refractários visto que determina o desempenho e vida útil destes materiais em várias aplicações. Os diversos tipos de ensaios realizados nos materiais refractários (MR) têm o objectivo de avaliar comparativamente os efeitos da variação cíclica de temperatura, tais como número de ciclos térmicos para causar trincas, perda de peso e redução do módulo de elasticidade ⁽⁵⁾.

1.2 Motivação

Os MR devem suportar variações bruscas de temperatura causados pela variação térmica, responsáveis pelo aparecimento de micro fissuras e propagação de fendas que consequentemente encurtam a vida útil dos revestimentos refractários. Nesta situação, a investigação da resistência ao dano por choque térmico torna-se um parâmetro fundamental para a correcta selecção do revestimento refractário. O desempenho dos MR tem um efeito imediato no lucro das empresas, uma vez que as interrupções de reparo têm um impacto directo no cronograma operacional e nos custos de manutenção da unidade produtora.

Esta dissertação pretende através de uma técnica não destrutiva (determinação da velocidade de propagação ultra sónica), usando um equipamento comercial, caracterizar a integridade estrutural do refractário sujeito a sucessivos ciclos térmicos. Para tal propõe-se usar corpos de prova com entalhe, de modo a promover o desenvolvimento de microfissuras catastróficas que influenciem a velocidade de propagação ultrasónica e consequentemente a resistência mecânica do refractário. Deste modo o presente estudo pretende colaborar para o conhecimento sobre a degradação por choque térmico de um betão refractário auto-escoante (SFRC) sem cimento (100% alumina) desenvolvido por Deesy ⁽⁶⁾.

Capítulo 2

Estado da arte

A constituição, as propriedades que influenciam o efeito do choque térmico e a evolução dos refractários, são abordados nesta secção para compreender de uma forma mais simples o tema em estudo. Uma sintética informação sobre o mercado dos refractários, também é apresentada, de modo a enquadrar a importância e situação actual da indústria refractária. A descrição do processo de obtenção de um betão refractário, bem como a produção e características da alumina são destacadas neste capítulo.

2.1 Cerâmicas refractárias

Os tijolos refractários pertencem à categoria dos materiais cerâmicos. Os cerâmicos são inorgânicos e não metálicos. Eles são normalmente compostos de elementos metálicos e não metálicos. As ligações interatómicas nestes materiais variam de totalmente iónicas a maioritariamente iónicas com alguma natureza covalente ⁽⁷⁾.

Geralmente os materiais cerâmicos encaixam, em relação à aplicação, na classificação que inclui os seguintes grupos: vidros, produtos estruturais à base de argila, louças brancas, refractários, abrasivos, cimentos e as recentes cerâmicas avançadas ⁽⁷⁾. Devido às suas ligações iónicas ou covalentes estes materiais em geral são duros, frágeis com baixa tenacidade e ductilidade. Os materiais cerâmicos normalmente possuem um ponto de fusão alto, tem baixa condutividade eléctrica e térmica, boa estabilidade química e térmica e elevada resistência à compressão ^(8,9).

Os MR são geralmente usados como constituintes em unidades que operam a temperaturas elevadas, por forma a constituírem-se em câmaras onde decorrem processos termoquímicos. A maior parte dos refractários devem funcionar como membros estruturais da unidade mantendo as suas propriedades originais intactas numa zona onde a temperatura se mantenha elevada ⁽¹⁾. Os MR por definição possuem a capacidade de resistir a temperaturas elevadas sem fundir ou decompor, e a capacidade de permanecer não-reactivo e inerte quando expostos a ambientes severos ⁽⁷⁾. A exigência de um material ser considerado refractário levou alguns países produtores a implementar normas (NF B 40.001, DIN 51.060, UNI 4450 ou as recomendações da Federação Europeia dos Fabricantes de Produtos Refractários (PRE) e da International Standard Organization (ISO) e as da British Standards (BS)), que estabelecem quando, e em que condições de ensaio, é que um dado material é considerado refractário. Genericamente, estas normas determinaram que, para ser considerado refractário, este deve resistir sem fundir amolecer ou deformar, a temperaturas superiores ou iguais a 1500°C ⁽¹⁾.

2.2 Evolução dos refractários

O uso de MR começou há milhares de anos com a descoberta do fogo. Os primeiros MR foram tirados directamente da natureza. Materiais de fácil acesso, como pedra e argila serviram como refractários durante milhares de anos nos primeiros fornos a lenha. O forno de cozer mais antigo encontrado na China estima-se ser de 30000 a.C., entretanto em 10000 a.C. era muito comum fornos no Médio Oriente. Enquanto a fonte primária de produção de calor foi a madeira (posteriormente introduziu-se o carvão) a temperatura atingida dificilmente passava dos 800°C. Os refractários encontrados naturalmente funcionavam relativamente bem para as temperaturas de serviço. Por volta de 4000 a.C., surgiu um novo tipo de forno que conseguia atingir temperaturas próximo de 1100 °C, devido à incorporação de correntes de ar forçadas e convectivas. Este também foi um ponto de partida para a síntese dos metais, mas no entanto, pedra, argila e barro cozido ainda serviam como refractários adequados. Na China 600 d.C. a temperatura atingida na produção de porcelana era próxima dos 1350°C e mantinha-se a utilização dos refractários habituais. Na Europa aproximadamente no ano 1400 d.C. os foles movidos a água foram instalados em modelos de fornos verticais criando os primeiros altos-fornos metalúrgicos. Estes proporcionavam temperaturas de trabalho próximo de 1500°C, sendo alimentados principalmente por carvão. Atingido estas temperaturas o ferro podia ser derretido, tratado e moldado, ainda nesta época o refractários habituais eram aceites, embora a qualidade não era a melhor. Alguns motivos que conduziram a essa aceitação na época eram a capacidade a nível de durabilidade e taxa de produção em massa não ter sido excedida ⁽¹⁰⁾. Com necessidade de desenvolver refractários de melhor desempenho em 1820 W.W.Young, usando cal como ligante de areia, produziu o primeiro refractário de sílica (na forma de tijolo), permitindo este resistir a condições de serviço mais severas ⁽¹⁾. Em 1856 foi introduzido o conversor de “Bessemer” (figura 2.1a)) que permitiu temperaturas de trabalho acima dos 1600°C. Este conversor trabalhava sob condições de ácidos corrosivos em que os refractários para resistir ao ataque químico ainda tinham limitações. Apenas um ano depois, um outro tipo de forno siderúrgico foi inventado, conversor “Siemens-Martin” (figura 2.1b)) também conhecido por forno de soleira aberta (“Open Hearth Furnace (OHF) ”). Este conversor tinha a particularidade de atingir temperaturas e capacidades de produção mais elevadas do que o de “Bessemer” e era operacional na presença de escórias básicas. Criou-se assim a necessidade de desenvolver refractários de melhor desempenho, devido à evolução das exigências da indústria siderúrgica ⁽¹⁰⁾.

Os refractários à base de sílica foram os mais utilizados na metalurgia do ferro até a primeira metade dos anos 1960 ⁽¹⁾, tendo a capacidade de suportar escórias ácidas a altas temperaturas e resistir ao desgaste melhor do que os tijolos tradicionais. Os refractários de sílica no entanto não foram satisfatórios em todas as condições, como ponto fraco não conseguiam resistir às escórias básicas, comuns nos fornos de soleira aberta. Esta lacuna abriu a porta para o desenvolvimento de refractários básicos. Os refractários de Magnesita (MgO₃)

foram desde logo introduzidos nos revestimentos. Mais tarde, durante a Primeira Guerra Mundial tijolos refractários de dolomita ($MgO-CaO$) foram desenvolvidos e introduzidos. Devido ao desenvolvimento progressivo dos refractários básicos, tal como a magnesite e cromite os refractários básicos tornaram-se preferenciais na utilização em fornos de soleira abertas. Nesse mesmo tempo, enquanto mudanças radicais aconteciam na indústria da siderúrgica, outras indústrias também mudavam. A indústria do cobre, fundição de alumínio, vidro e muitas outras introduziram a necessidade de novos refractários, por isso novas variações de tijolo de magnesita foram desenvolvidos ⁽¹⁰⁾.

O fabrico de aço em equipamentos de revestimento básico começou com o impulso do primeiro conversor a oxigénio de sopro por cima na siderurgia de Linz, na Áustria, em 1952. Os conversores básicos a oxigénio (“Basic Oxygen Furnace (BOF)”) constituíram um marco histórico na evolução do fabrico do aço. Os BOF conseguiam em cerca de uma hora preparar uma carga de aço em vez das dez a doze horas dos OHF. No fim dos anos 1960 surgiam conversores a oxigénio (BOF) com sopro por baixo, e no fim da década de 1970 apareceram os conversores a oxigénio com sopro combinado. A modificação dos métodos de preparação de aço e o crescimento efémero dos processos de revestimento básico, juntamente com a popularidade crescente dos fornos de arco eléctrico (“Electric Arc Furnace, (EAF)”) (figura 2.1c), contribuíram significativamente na diminuição dos fornos de soleira. Os poucos OHF que ainda existem, utilizam o oxigénio para acelerar a produção mas precisaram de usar abóbadas de revestimento refractário básico ou de alta alumina ⁽¹⁾.

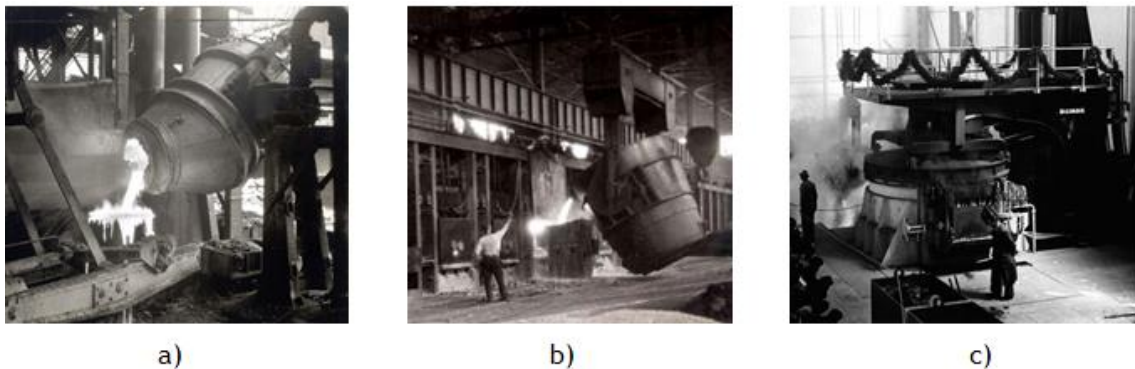


Figura 2.1- Exemplos de fornos utilizados na siderurgia: a) conversor de “Bessemer” ⁽¹¹⁾; b) conversor de “Siemens-Martin” ⁽¹²⁾; c) Forno de Arco eléctrico ⁽¹³⁾.

Para além da composição dos refractários também houve uma ampla inovação em outras áreas, como a forma de produção de massas refractárias não moldadas em vez de tijolos previamente conformados ^(1,10).

2.3 Mercado dos refractários e do aço

Actualmente estima-se que exista cerca de 2000 empresas que produzem 22 milhões de toneladas de produtos refractários movimentando um volume de negócio na ordem dos 11.63 biliões de euros ^(14,15). Apesar do aumento substancial na produção mundial de aço (no valor de cerca de um bilhão de toneladas por ano), o volume na produção de refractários tem registado uma queda acentuada nos últimos anos. Assim, no Japão, o volume anual de produção diminuiu ao longo da última década 1,5-1,0 milhões de toneladas. Simultaneamente, o custo total de produção de refractários no mundo não diminuiu pelo contrário, mostrou uma tendência de aumento. A procura de materiais refractários, até ao final do século 20 foi estimada como sendo cerca de 18 biliões de euros.

No mercado mundial, o preço das matérias-primas utilizadas na metalurgia e indústria refractária tem sofrido nos últimos anos um aumento brusco no preço dos constituintes básicos. Muitos produtos metalúrgicos sofreram aumentos de 50 a 100%. O principal motivo destes acontecimentos a nível mundial é o crescimento constante na procura de aço, mais sentida intensivamente na China. Outro factor é o controlo das principais jazidas por países com taxas aduaneiras elevadas ⁽¹⁶⁾. Em 2004, a produção de aço na China chegou aos 260 milhões de toneladas, em 2005 cerca de 330 milhões de toneladas ⁽¹⁶⁾. Segundo os últimos dados a produção de aço na China em 2011 chegou aos 620 milhões de toneladas sendo responsável por 45.1% da produção mundial ⁽¹⁷⁾. Nos países mais desenvolvidos, a produção de refractários tem vindo a diminuir, enquanto na China ocorre exactamente o oposto, sendo actualmente o maior produtor (figura 2.2). Desde 1990 a produção de refractários praticamente duplicou excedendo 12 milhões de toneladas.

Actualmente, muitos países importam da China grandes quantidades de refractários, sendo que o preço pago pelo factor qualidade permite ser bastante rentável. Em 2004, a metalurgia russa comprou mais de 40 mil toneladas de refractários chineses. No Japão, a quantidade de MR provenientes da China desde 1993, aumentou por um factor de 10 chegando às 200 mil toneladas. Ao realizar uma análise competitiva na área de produção de refractários, deve considerar-se que a China possui grandes reservas de matérias-primas com alta qualidade, e os custos de produção são relativamente pequenos devido aos salários baixos e às reduzidas preocupações ambientais ⁽¹⁶⁾.

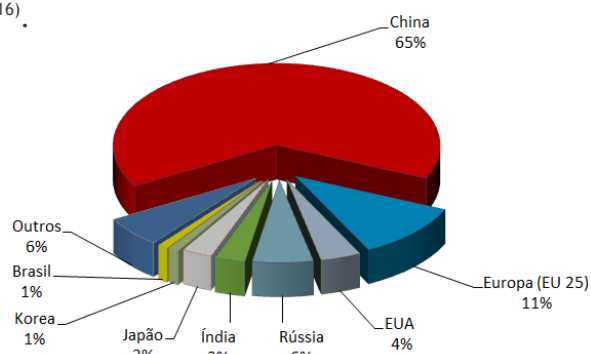


Figura 2.2- Principais países produtores de refractários em 2007 ⁽¹⁸⁾.

O consumo mundial de MR está fortemente vinculado à indústria siderúrgica, consumindo 70% de toda a produção mundial ^(17,18,19). As indústrias do cimento e cal ocupam a segunda posição com cerca de 7 %, conforme mostrado na figura 2.3 a). Actualmente a China é o país que produz mais aço e cimento em todo o mundo, o que o coloca como o maior consumidor de MR a nível mundial (figura 4b)) ⁽²⁰⁾.

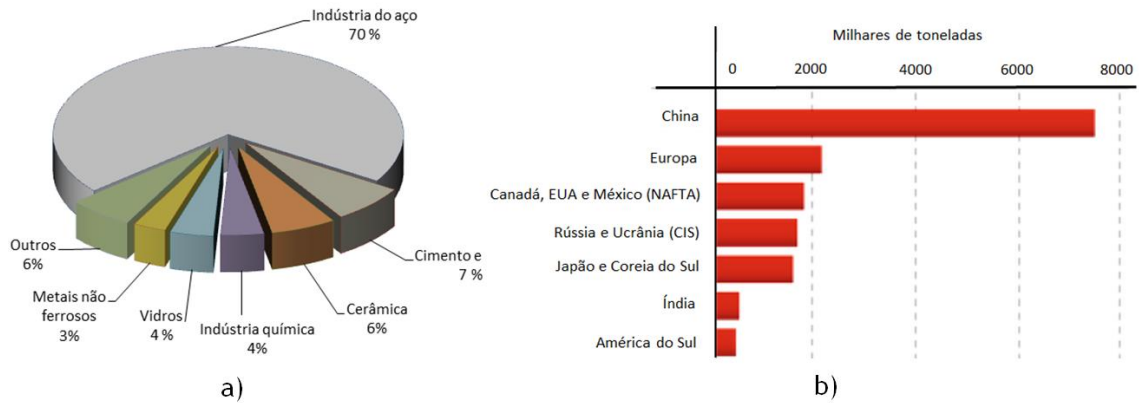


Figura 2.3- Principais indústrias e países consumidores de refractários: a) Percentagem de consumo refractário por indústria ⁽¹⁹⁾; b) Consumo em Milhares de toneladas de refractários por país ⁽²¹⁾.

2.3.1 Consumo de refractários na produção de aço

Uma tendência importante para a indústria dos refractários no mundo inteiro é a diminuição do consumo específico refractário para a produção de aço (figura 2.4). O desenvolvimento e melhoria da tecnologia de produção de aço em combinação com exigências de processo muito mais elevadas nos revestimentos refractários resultaram num decréscimo constante de consumo específico refractário de 50 kg/t em 1960 para um nível de 8-10 kg/t presentemente no fabrico de aço moderno ⁽²²⁾. A China apresenta uma taxa de consumo de refractários por tonelada de aço superior aos países desenvolvidos, devido à sua menor eficiência nos processos de fabrico (figura 2.4) ⁽²³⁾.

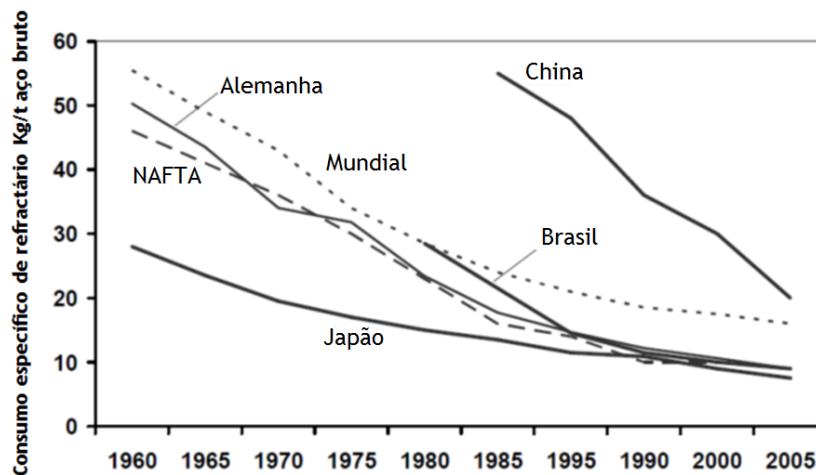


Figura 2.4-Consumo específico de refractário na siderurgia ⁽²²⁾

2.3.2 Matérias-primas

O crescente problema na disponibilidade, qualidade, preço e aumentos das matérias-primas chinesas, onde a China é o principal fornecedor mundial e possuidor dos maiores depósitos de magnesite, grafite e bauxites refractárias. Estes factores têm levado nos últimos anos uma disputa na obtenção de matérias-primas, onde as empresas chinesas usufruem de uma vantagem inegável. O motivo deste é o crescimento da produção de aço na China, que aumentou significativamente o consumo de refractários. Consequentemente este crescimento também tem consumido mais matéria-prima refractária que tinha anteriormente gerado produtos para exportação. Para além disso a política do governo chinês destina-se a incentivar a produção de materiais refractários no seu próprio território, e limita a exportação das matérias-primas, colocando uma quota no volume de materiais exportados ^(20,22) O aumento severo do custo da matéria-prima influencia significativamente o preço dos produtos acabados, a matéria-prima corresponde a 40% do valor pago pelos MR ⁽²⁴⁾.

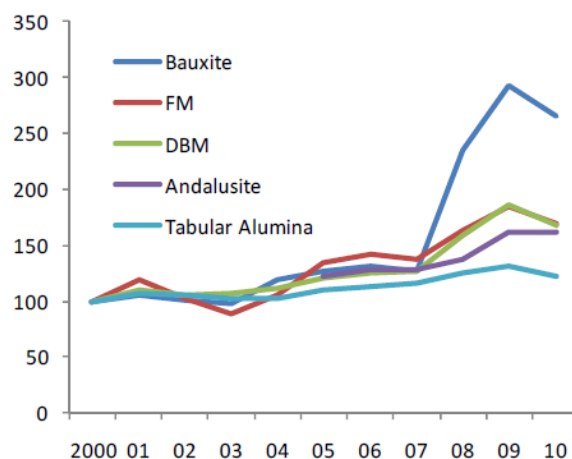


Figura 2.5- Índice do aumento do preço das matérias-primas ⁽²⁴⁾.

2.3.3 Europa e Portugal

Segundo os dados de 2010, disponíveis pela Federação Europeia de Produtores Refractários (PRE) onde Portugal também faz parte, os produtos refractários representam 3,75% da indústria cerâmica na Europa. A maior parte do consumo de refractários na Europa é na siderurgia com 60,6% e 14,1% na indústria do cimento e cal. Em 2010 produziu-se 4122 toneladas de refractários, em que o valor de vendas foi de 3170 milhões de euros ⁽²⁴⁾. Entre 2008 e 2009 a produção de aço na Europa e no resto do mundo apresentou uma descida, voltando posteriormente a crescer ⁽²⁵⁾. Como previsto a indústria refractária na Europa também apresentou uma quebra das vendas e produção nesse período. Presentemente a indústria refractária emprega cerca de 19 mil pessoas, mas entre 2003 e 2010 houve uma descida de 32%. A Europa possui algumas matérias-primas refractárias como dolomite, sílica andalusite e alguns tipos de magnesita, no entanto é fortemente dependente da importação de matérias-primas, especialmente da China ⁽²⁴⁾.

A produção de refractários em Portugal é reduzida (figura 2.6), sendo a ABRIGADA - Companhia Nacional de Refractários, SA a empresa mais simbólica na comercialização de MR. Esta empresa apresentou em 2010 um volume de negócio perto dos 4 milhões de euros, acontecendo que 40.4% são através de exportações para 25 países no total ^(6,26). Tal como as empresas refractárias europeias esta empresa também assistiu a um diminuição do número de trabalhadores de 110 para 84 entre 2006 e 2012 ⁽²⁷⁾. Outras empresas portuguesas também comercializam MR, particularmente a Fundipor, Cerâmica de Liz e Liz montagens ⁽⁶⁾.

Entre a indústria utilizadora de MR em Portugal salienta-se a indústria Siderúrgica que se estima ter produzido 1,2 milhões de toneladas de aço em 2012, exclusivamente por forno de arco eléctrico. Esta produção é realizada pela Siderurgia Nacional do Seixal e da Maia. Outras empresas como a SECIL e a CIMPOR, produtoras de cimento também são consumidoras de MR ^(6,25,28).

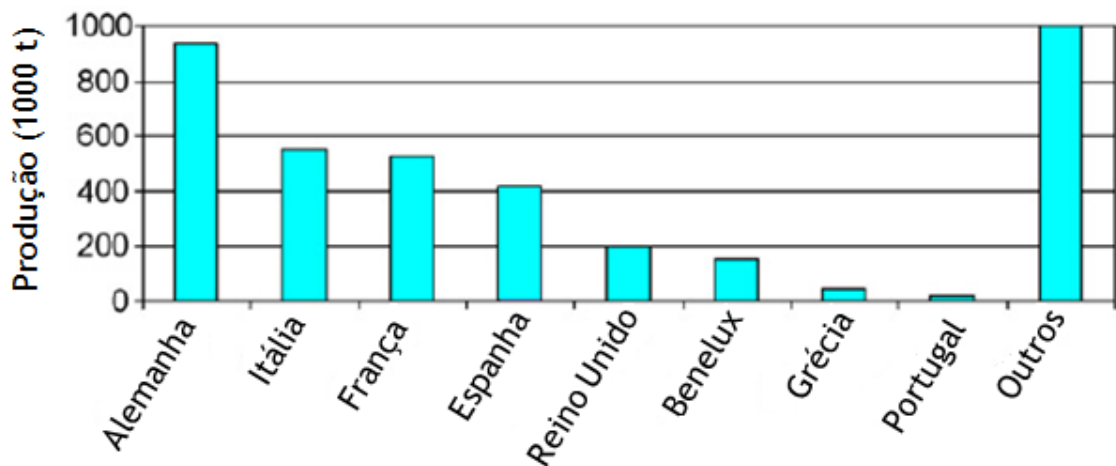


Figura 2.6- A produção europeia de produtos refractários (1000t) entre os países da UE em 2002 ⁽²⁹⁾.

2.4 Classificação dos refractários

A indústria moderna de hoje envolve uma grande variação das condições de serviço e muitos destas indústrias têm processos que operam a temperaturas elevadas. Como é conhecido, são frequentemente utilizados refractários em tais condições. Consequentemente, existe uma grande variedade de materiais refractários disponível no mercado. A classificação dos materiais refractários é geralmente baseada na composição da matéria-prima, composição química, natureza química mas também sobre a sua forma.

2.4.1 Classificação com base na natureza química

Baseada no seu comportamento perante escórias metalúrgicas esta classificação é a mais comum, podendo ser dividida em três categorias ⁽¹⁾:

Refractários Ácidos

Na maior parte dos refractários ácidos o componente principal é a sílica. Em geral reagem facilmente com os refractários básicos e com as escórias básicas constituídas por elevadas concentrações de CaO e MgO. Os refractários de sílica têm alta refractariedade, elevada resistência mecânica e rigidez a temperaturas próximas dos seus pontos de fusão. As argilas refractarias baseiam-se numa mistura de argila plástica, argila siliciosa e partículas grossas de argila. Antes de serem cozidos estes refractários consistem numa mistura de partículas variando desde as grossas até às extremamente finas. Após a cozedura, as partículas finas formam uma ligação cerâmica entre as partículas maiores. Os refractários de alumina contêm entre 50 a 99% de alumina e apresentam temperaturas de fusão superiores às dos refractários de argila, mas são mais caros ^(1,7,8).

Refractários Básicos

Os MR ricos em magnesita são chamados refractários básicos, eles podem conter compostos de cálcio, cromo e ferro. No seu conjunto, os refractários básicos têm densidades aparentes elevadas, altos pontos de fusão e boa resistência ao ataque químico por óxidos e escórias básicas, mas são mais caros ^(7,8,9).

Refractários neutros

Estes refractários são inertes relativamente aos dois tipos de escórias. Materiais como o carbono, cromite e a forsterite estão incluídos nesta categoria ^(1,9).

2.4.2 Classificação com base na sua forma.

No planeamento de um forno, uma das primeiras selecções consiste na escolha da estrutura do revestimento, que pode ser dividido em dois grupos:

Moldados

Este grupo é representado essencialmente por tijolos, eles adquirem uma forma específica através da extrusão ou conformação em moldes prensados, cujas propriedades finais se desenvolvem após a sinterização a temperaturas suficientemente altas para que se estabeleça uma ligação cerâmica entre os grãos da matriz refractária. Para além destes, há produção de tijolos não cozidos (impregnados a alcatrão ligados por resinas) e blocos de grandes dimensões electrofundidos. Este grupo de MR possui alta densidade, boa resistência à corrosão, erosão e mecânica e não necessita de pós-secagem antes do arranque de unidade. Apresenta no entanto alguns inconvenientes como possuir juntas de dilatação, possibilidade de fissuração e lascamento por choque térmico, geram estruturas pesadas e espessas, necessidade de mão-de-obra qualificada e necessidade de serem cortados ^(1,30).

Não moldados (monolíticos)

São caracterizados por serem moldados no momento da aplicação, como por exemplo os betões, as argamassas, as massas de socar, as massas de projecção e moldagem, entre outras. Os MR não moldados são utilizados para a construção de revestimentos monolíticos. Estes ostentam processos de fabricação mais curtos, podem facilmente ser instalados e reparados sem desperdício de material em circunstâncias difíceis e livre de poeiras. Igualmente também exibem boa resistência ao choque térmico, flexibilidade na geometria e a inexistência de juntas. As suas desvantagens incluem o facto da qualidade final do MR ser altamente dependente dos procedimentos de mistura e montagem utilizadas, a secagem e cozedura é realizada no local podendo causar problemas devido aos vapores quando grandes volumes de materiais são utilizados. A poeira libertada durante a manipulação das misturas secas pode colocar perigos para a saúde ^(1,30).

2.5 Betões refractários

Na família dos MR monolíticos, os betões refractários pertencem a um amplo grupo de materiais que têm evoluído e crescido significativamente nos últimos 30 anos. Progredindo de misturas bastante simples, actualmente os betões refractários contêm certas formulações bastante complexas e técnicas, encontrando uso em grande diversidade de aplicações industriais, severas e muito exigentes. Presentemente os betões refractários alcançaram participação no mercado e em muitos casos, têm superado os MR conformados, tornando-se em muitas aplicações a opção mais adequada devido ao melhor desempenho, facilidade de instalação, aumento de produtividade e ambiente de trabalho melhorado. O betão tem a particularidade da mecanização e automação do trabalho de instalação do revestimento refractário ser só possível com ele ^(1,18).

Os betões refractários são combinações previamente misturadas de partículas refractárias, componentes de matriz, agentes de ligação e aditivos. O betão refractário convencional começa como uma mistura seca de granulados refractários triados e revestidos pelo cimento de presa hidráulica. A água é acrescentada imediatamente à mistura antes da colocação em obra, que habitualmente é vibrada, bombeada, despejada ou pneumáticamente projectada no local de serviço para formar uma estrutura refractária que se torna rígida. O ligante reage com a água à temperatura ambiente e produz uma rede de cristais hidratados de aluminato de cálcio e alumina gel. O betão hidratado possui na sua estrutura água livre, adsorvida, de capilaridade e de hidratação. As propriedades físicas e químicas definitivas só se desenvolvem após o desaparecimento desta água durante a fase inicial de secagem do revestimento. Quando a temperatura de sinterização dos constituintes refractários for atingida, a ligação hidráulica é substituída por ligação cerâmica ^(1,18).

2.5.1 Caracterização dos betões refractários

Os betões refractários podem ser classificados de diversas formas, ou por uma combinação de características. Considerando a nível químico os betões refractários podem ser diferenciados com base em agregados de alumina e alumino-silicatos dos baseados em óxidos refractários básicos, tais como magnesite e dolomite. Esta divisão é fundamental na medida em que diferentes sistemas de colagem são utilizados em cada categoria. A aplicação de betões refractários básicos é mais limitada do que o dos betões de alumina e alumino-silicato. Os betões refractários básicos são menos vendidos, sendo que correspondem cerca de 20% de todos os betões refractários produzidos ⁽¹⁸⁾.

Segundo a norma ASTM C401-91 classifica os betões refractários de alumina e silicato de alumina conforme o seu teor de CaO.

Tabela 2.1- Classificação de refractários de alumina e alumino-silicatos com base no teor de cimento ⁽³¹⁾.

Designação	Teor de CaO
Betão refractário Convencional (“Convectional Castables (CC)”)	>2,5% CaO
Betão refractário de baixo cimento (“Medium Cement Castables (MCC)”)	1 - 2,5% CaO
Betão refractário de ultra baixo (“Low Cement Castables (LCC)”)	0,2 - 1%
Betão refractário de zero cimento (“Zero Cement Castables (NCC ou ZCC)”)	<0,2% CaO

2.5.2 Betão refractário sem cimento

O betão refractário sem cimento é usado no contacto com aço e ferro fundido em várias aplicações, onde a eliminação de CaO na matriz refractária faz aumentar a temperatura de utilização. A criação de um ZCC consiste na utilização de uma variedade de sistemas de ligação, incluindo minerais de argila, géis de sílica, aluminas hidratáveis e fosfatos ou através do resultado de um apurado controle de distribuição do tamanho de partículas do betão e do estado de dispersão da matriz ^(32,33). Na obtenção de um ZCC geralmente devem ser estabelecidas necessariamente as condições de boa fluidez do material enquanto pasta com elevada concentração de sólidos e ser capaz de formar uma estrutura consolidada com alguma resistência para assegurar um rápido endurecimento, resistência e porosidade dos componentes acabados. Na prática, este compromisso pode ser alcançado de formas diversas de maneiras. Por um lado, uma proporção definida e a composição fraccionada dos constituintes são especificadas para obter um sistema tixotrópico apropriado. Por outro, os aditivos modificadores são introduzidos no sistema, para melhorar as características reológicas e controlar a taxa de endurecimento do betão refractário Os sistemas assim preparados desenvolvem uma baixa viscosidade quando expostos a cargas mecânicas externas (vibrações, homogeneização, etc.) e uma viscosidade de recuperação relativamente rápida quando levado a um estado de repouso. Os ZCC, geralmente, não possuem as propriedades físicas e mecânicas superiores às dos LCC e ULCC, mas apresentam melhores propriedades

físicas e mecânicas e melhor resistência à corrosão em contacto com escórias e metal fundido. A taxa de fluência nos ZCC à base de corundo, em função da temperatura é significativamente inferior em relação aos betões ULCC. Ou seja os ZCC apresentam melhores propriedades termodinâmicas em relação aos ULCC como se pode ver na figura 2.7 ^(16,32).

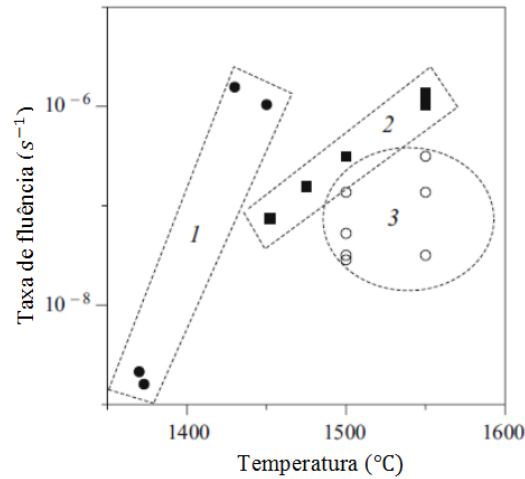


Figura 2.7- Taxa de fluência em função da temperatura para diversos betões refractários à base de corundo: zona 1) ULCC; zona 2) ZCC à base ρ - Al_2O_3 hidratável; 3) ZCC com alto teor de ρ - Al_2O_3 na matriz ⁽¹⁶⁾.

2.6 A Alumina

A Alumina (Al_2O_3), é um dos materiais cerâmicos mais importantes, a sua utilidade é função das suas propriedades diversas. Tem um elevado ponto de fusão (2054°C), é quimicamente estável e não reactiva, estas características permitem a sua utilização em altas temperaturas e até em ambientes muito severos como implantes biomédicos. A dureza, resistência mecânica e resistência à abrasão da alumina está entre os mais altos dos óxidos, tornando-a útil para materiais abrasivos, rolamentos, e ferramentas de corte. A resistência eléctrica da alumina é elevada, e é usada no estado puro como um elemento isolador em componentes eléctricos. Para além disso tem uma excelente transparência óptica juntamente com aditivos, tais como crómio e titânio ⁽³⁴⁾. Como demonstra a figura 2.8, a alumina pode ser obtida a partir da decomposição de diferentes hidróxidos: gibsita ($\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$), boemite ($\beta\text{-Al}(\text{OH})_3$), ($\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$) bayerite e diásporo ($\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$) ⁽³⁵⁾. A alumina cristalina apresenta-se sob diferentes formas sendo a mais estável a alumina- α , hexagonal (corundo) que é extremamente dura (9 na escala de dureza Mohs). Outra forma é a alumina- γ , cúbica. A terceira forma é alumina- β , que só se forma na presença de Na_2O_3 , K_2O , ou CaO e é, portanto, mais um aluminato do que alumina. Advém da natureza mas, ou é semipreciosa e cara (rubí e safira), ou se apresenta sob a forma de hidratos, como nas bauxites ⁽¹⁾.

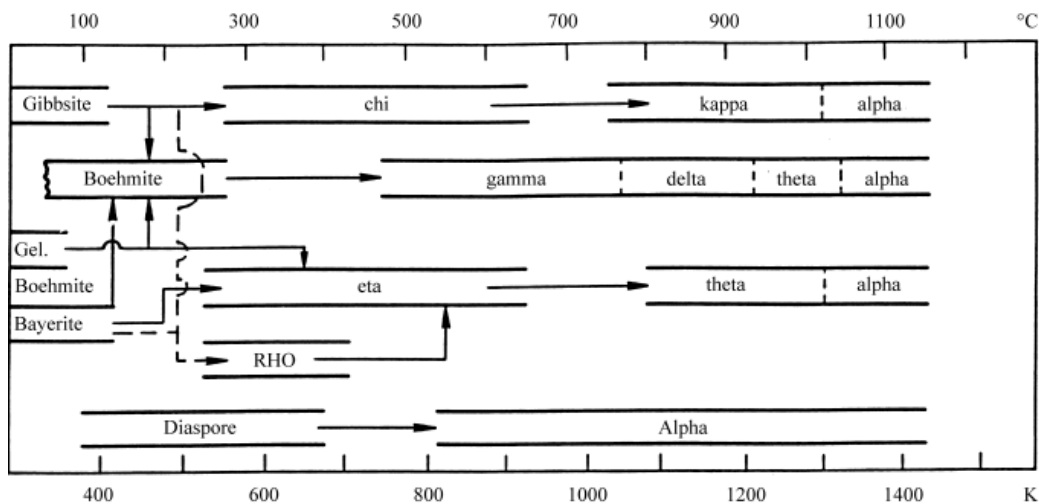


Figura 2.8- Sequência da desidratação de diferentes hidróxidos de alumina em ar, onde as zonas abertas são zonas de transição ⁽³⁶⁾.

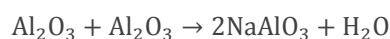
Tabela 2.2- Propriedades mecânicas e térmicas do óxido de alumínio ⁽³⁷⁾.

Propriedades	Porcentagem em peso de Al ₂ O ₃	
	99,5	99,9
Densidade [g/cm ³]	3,89	3,96
Coef. expansão térmica linear [10 ⁻⁶ /°C]		
25-200°C	7,1	6,5
25-800°C	8,0	7,8
25-1200°C		8,3
Temperatura máxima de serviço [°C]	1750	1900
Condutividade térmica [w/(m.K)]		
20°C	36	39
100°C	26	28
400°C	12	13
Resistência Tensão [Mpa]		
25°C	262	310
1000°C		220
Resistência Compressão [Mpa]		
25°C	2620	3792
1000°C		1930
Resistência Flexão [Mpa]		
25°C	379	551
1000°C		414
Módulo de elasticidade	372	386
Módulo de corte	152	158
Dureza [R45N]	83	90
Resistência ao choque térmico	Excelente	Bom

2.6.1 Processo de Bayer

Actualmente 95% da alumina em todo o mundo é extraído da bauxita pelo processo Bayer, representado na figura 2.9 ⁽³⁵⁾. A produção de alumínio consome cerca de 85% da bauxite utilizada, e os usos não metalúrgicos utiliza os restantes 15% dos quais 10% na forma de alumina e 5%, sob a forma de bauxite calcinada, o que não é transformada em alumina. A indústria dos refractários é o maior consumidor de alumina, sendo que esta é extraída pelo processo de Bayer modificado, ou por electrofusão em fornos de arco eléctrico ^(1,38).

A bauxite é inicialmente britada, e em seguida moída em moinhos de bolas, de modo a ter-se partículas entre 80 e 100 mesh. Esse pó é envolvido completamente, num tanque de mistura, com uma solução de hidróxido de sódio. A mistura é bombeada numa autoclave, ou seja, num recipiente de aço submetido a altas pressões (~ 4 bar) e elevada temperatura (~ 250 °C). Na autoclave ocorre o processo de “digestão”, do qual decorre um alumínio de sódio solúvel, de acordo com a seguinte equação:



A sílica forma com a soda e alumina um silicato duplo insolúvel ($3\text{Al}_2\text{O}_3$, $3\text{Na}_2\text{O}$, 5SiO_3 , $5\text{H}_2\text{O}$). Os óxidos de ferro e de titânio permanecem praticamente insolúveis. Concluindo o processo de digestão, a solução de aluminato de sódio é tratada por sedimentação ou decantação e por filtração sob pressão, de modo a separá-la dos resíduos em suspensão, constituídos essencialmente de um hidróxido de ferro impuro contendo a maior parte de sílica, outras impurezas e uma pequena quantidade de alumina. Esta última é parcialmente recuperada por lavagem com licor cáustico e água quente e devolvida ao processo. Após a filtração, a solução é conduzida a um tanque de resfriamento e aos depósitos de precipitação ocorre a seguinte reacção:



O licor de soda contém uma certa proporção de aluminatos, ele é levado a evaporadores para a concentração, de modo a circular novamente o aluminato através do ciclo. A suspensão de alumina hidratada é levada a espessadores, filtrada e calcinada, num forno rotativo de forma tubular, a cerca de 1200°C, obtendo-se como produto final a alumina Al_2O_3 com 99,5% a 100% de óxido de alumínio e com certas impurezas tais como óxido de ferro, óxido de silício e óxido de sódio ⁽³⁹⁾.

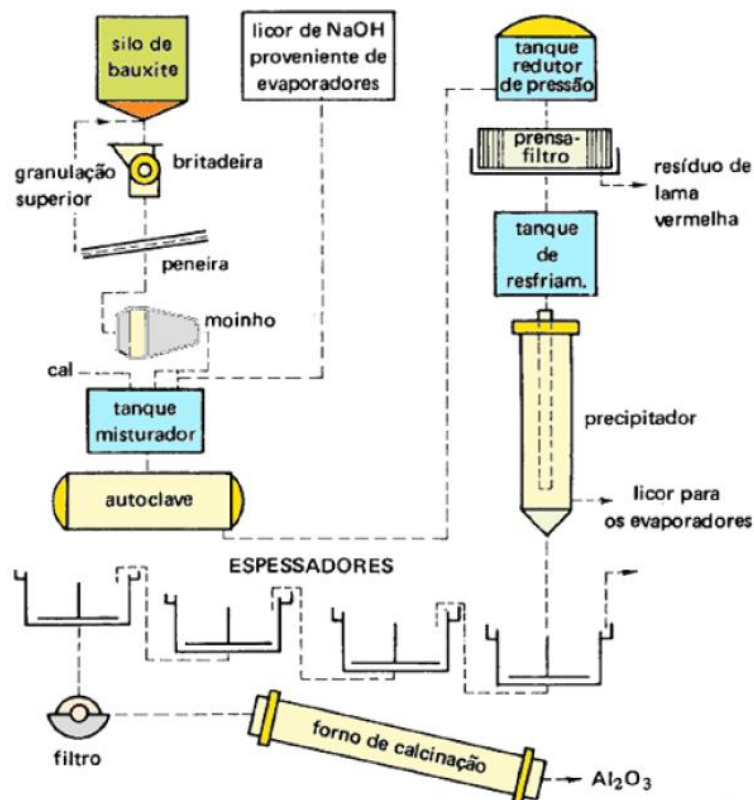


Figura 2.9- Representação esquemática das principais fases de obtenção de alumina a partir de bauxite, pelo processo de Bayer ⁽³⁹⁾.

2.7 Propriedades mecânicas, físicas e térmicas

A escolha de um material necessita que os engenheiros de projecto possuem uma boa compreensão das respostas mecânicas e térmicas dos materiais, bem como o acesso às propriedades mecânicas e térmicas de uma ampla variedade de materiais. As propriedades dos materiais refractários dependem da sua composição química e mineralógica e da sua estrutura (número, tamanho e distribuição de tamanho de poros e grãos). Os ensaios para a determinação e definição das propriedades dos MR são estabelecidos por normas, que permitem avaliar o comportamento do material, antes e após utilização ⁽¹⁾.

2.7.1 Fractura

O grupo das cerâmicas ao qual pertence os MR quase sempre fractura antes de qualquer deformação plástica possa ocorrer em resposta à aplicação de uma carga de tracção. O processo de fractura frágil consiste na formação e propagação de trincas através da secção recta do material na direcção perpendicular à carga aplicada. O crescimento da trinca ocorre normalmente através dos grãos e ao longo de planos de clivagem específicos, planos de elevada densidade atómica. As resistências à fractura medidas para os materiais cerâmicos são substancialmente inferiores àquelas estimadas pela teoria a partir das forças de ligação interatómicas. Isso advém da existência de defeitos muito pequenos e presentes em todo o material, os quais servem como factores de concentração de tensões. O grau de aumento da

tensão depende do comprimento da trinca do raio de curvatura da extremidade da trinca, sendo maior no caso de defeitos longos e pontiagudos. Esses concentradores de tensões podem ser pequenas trincas de superfície ou internas, poros internos e arestas de grãos, os quais são impossíveis de serem eliminados ou controlados. Em algumas situações, a fractura de materiais cerâmicos ocorre pela propagação lenta das trincas, quando as tensões são de natureza estática e quando a tensão nominal remotamente aplicada a um factor geométrico adimensional é menor do que os valores da tenacidade à fractura em deformação plana do material.

Para tensões de compressão, não existe qualquer aumento de tensões associada com qualquer defeito existente. As cerâmicas frágeis são geralmente utilizadas quando as forças de carregamento são compressivas, elas exibem resistências muito maiores em compressão do que a tracção (da ordem de um factor de 10), como se pode ver na figura 2.10 ⁽⁷⁾.

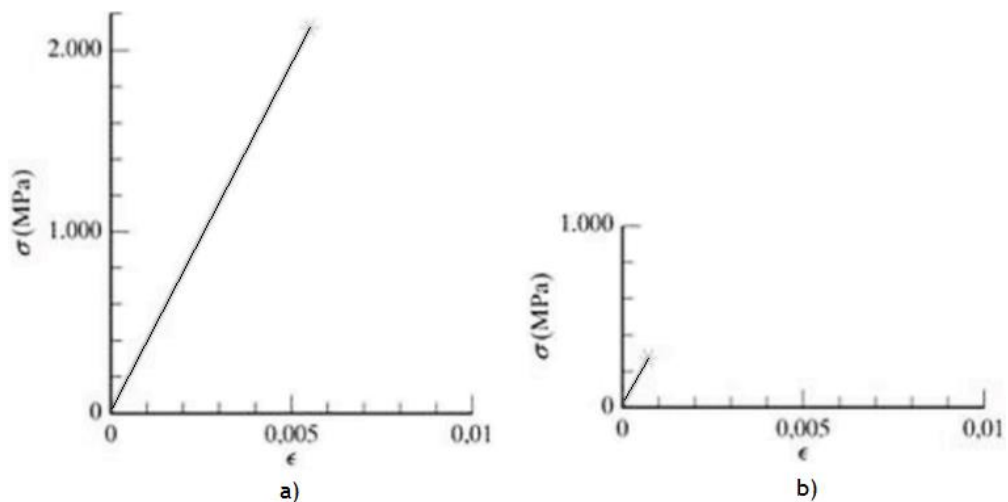


Figura 2.10- Curvas de tensão-deformação, que mostram o comportamento linear e elástico de alumina densa e policristalina: a) fractura ocorre em uma tensão compressiva de 2.100 MPa; b) fractura ocorre em uma tensão de tracção de 280 MPa ⁽⁴⁰⁾.

O comportamento tensão-deformação de cerâmicas frágeis não é costume ser avaliado através de um ensaio de tracção, devido a ser difícil preparar e testar amostras que possuem a geometria exigida, dificuldade em prender e segurar materiais frágeis sem quebrá-los e por fim estes materiais falham após uma deformação de apenas 0.1%, o que exige que os corpos de prova de tracção estejam perfeitamente alinhados, com o objectivo de evitar a presença de tensões de dobramento ou flexão, as quais não são facilmente calculadas. Portanto na maioria das vezes é aplicado o ensaio de flexão transversal, mais adequado para as cerâmicas. Neste tipo de ensaio o corpo de prova tem uma secção circular ou rectangular que é flexionada até a sua fractura, utilizando uma técnica de carregamento de três ou quatro pontos. No ponto de carregamento, a superfície superior do corpo de prova é colocado em um estado de compressão, enquanto a superfície inferior encontra-se em tracção. A tensão de tracção máxima existe na superfície inferior do corpo de prova, directamente abaixo do ponto de aplicação da carga ⁽⁷⁾.

2.7.2 Porosidade

A organização dum refractário é determinada pela massa específica, porosidade, densidade aparente, área superficial dos poros, a sua disposição e dimensões, e se são ou não comunicantes. A porosidade dos refractários determina outras propriedades como a resistência à corrosão química e ao choque térmico. A porosidade está intimamente ligada com a resistência e propriedades como apresenta a figura 2.11. Aumentar a porosidade implica diminuir a resistência e o módulo elástico. A porosidade exerce um efeito negativo sobre a resistência à flexão, pois os poros reduzem a área de secção recta através da qual a carga é aplicada e actuam como concentradores de tensões. A porosidade depende em grande parte do método de fabrico, especialmente dos processos de moagem e selecção de fracções granulométricas. O tamanhos dos poros varia de muito grande (fracções de milímetros) a muito pequeno (10^{-10}) e a distribuição dos poros é geralmente irregular, encontrando-se os poros grandes entre os grãos e o cimento e os poros finos no interior dos próprios grãos ^(1,7).

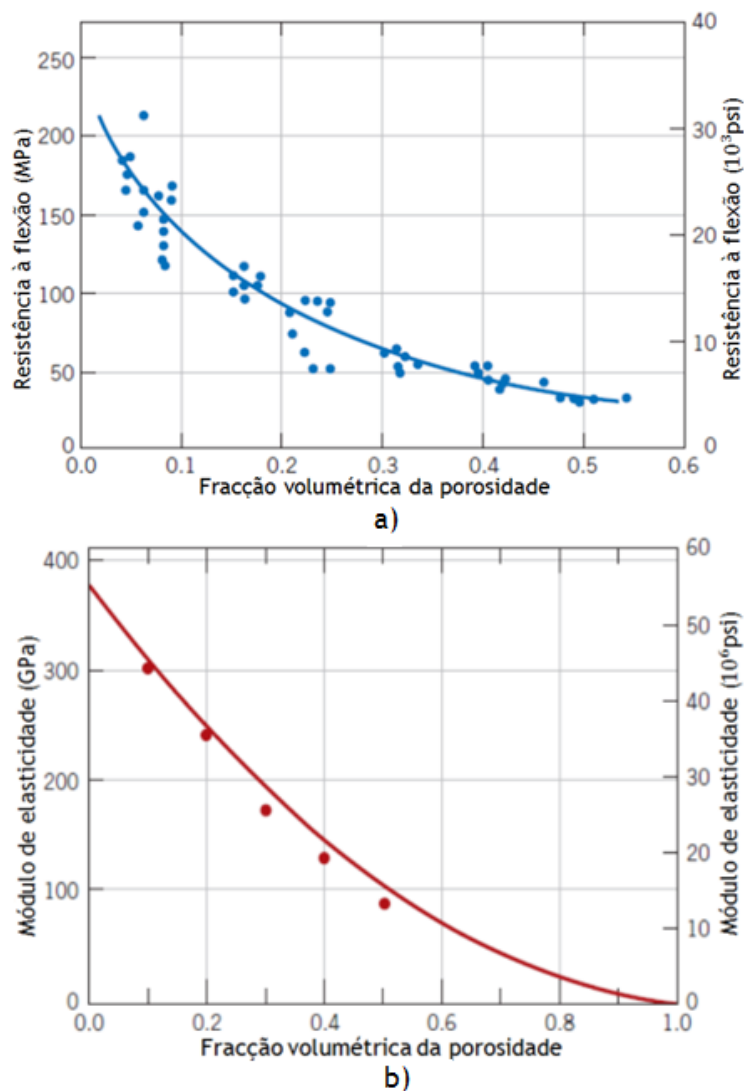


Figura 2.11- Influência da porosidade sobre alumina à temperatura ambiente: a) resistência à flexão; b) módulo de elasticidade ⁽⁷⁾.

2.7.3 Choque térmico

Em diversas aplicações da engenharia há situações em que os materiais são sujeitos a severas tensões térmicas. As tensões térmicas conseguem ser estabelecidas como resultado de gradientes de temperatura ao longo de um corpo, provocados normalmente por um rápido aquecimento ou arrefecimento, onde a parte exterior muda de temperatura mais rapidamente do que a parte interior. No caso de aquecimento, a amostra encontra-se mais quente na zona exterior e portanto existe maior expansão do que nas regiões interiores. Dessa forma, são induzidas tensões superficiais de compressão e tensões internas de tracção⁽⁷⁾. Na situação de arrefecimento a superfície do sólido atinge rapidamente a nova temperatura T_s e sofre contracção, porém isso é restringido pelo seu interior que continua na temperatura inicial T_i . Como resultado a superfície “puxa” compressivamente o interior e ela mesmo é “puxada” sob tensão. Sendo assim, é gerado um gradiente térmico que ocasiona o surgimento de tensões de tração na superfície e de compressão no centro do sólido^(7,40,41).

A capacidade de um material suportar determinada mudança de temperatura depende da combinação complexa de expansão térmica, condutividade térmica, geometria geral e a fragilidade inerente a esse material. A figura 2.12 mostra os tipos de arrefecimento (quedas de temperatura) necessários para fracturar diversas cerâmicas pelo choque térmico⁽⁴⁰⁾.

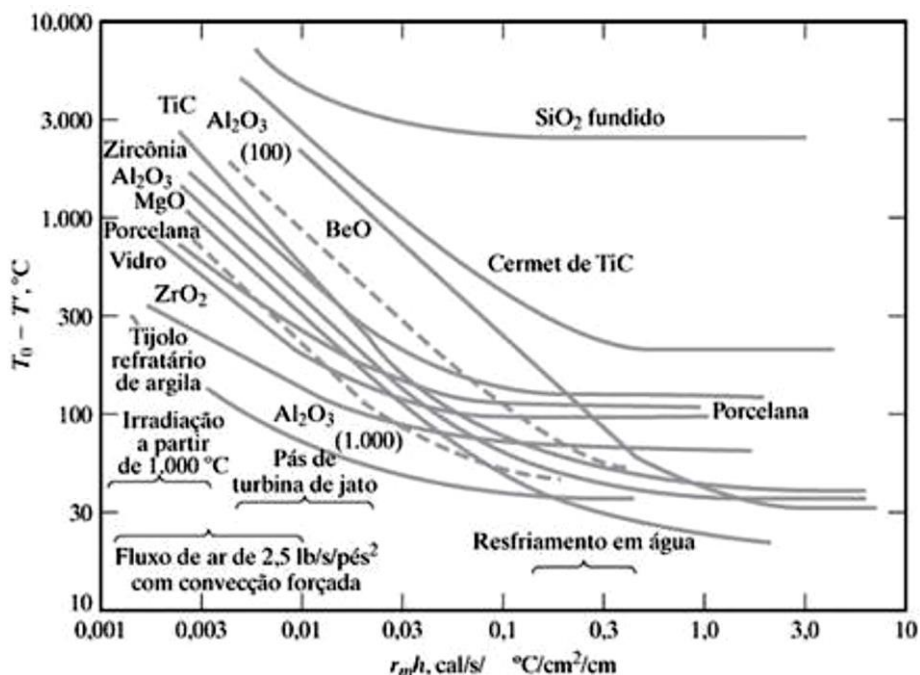


Figura 2.12- Ilustração das quedas de temperatura que produzem falha por choque térmico. A queda de temperatura necessária para produzir fractura ($T_0 - T'$) é traçada em função de um parâmetro de transferência de calor ($r_m h$)⁽⁴⁰⁾.

A falta de ductilidade dos materiais cerâmicos aumenta a possibilidade de ocorrência de uma fractura frágil a partir dessas tensões. O choque térmico por arrefecimento num corpo frágil origina tensões superficiais de tração que são mais susceptíveis de formar e propagar trincas a

partir de defeitos de superfície ⁽⁷⁾. Segundo Kingery (1955) destaca que as tensões de tracção geradas na superfície do sólido pelo choque térmico podem atingir valores superiores à tensão de ruptura do material causando danos como a fractura do próprio corpo. O mesmo autor menciona, que quando as superfícies de um sólido, exposto a um ambiente de menor temperatura, são arrefecidas a uma taxa constante, a distribuição de temperaturas resultante é uma função parabólica. O grau de deformação do sólido é dependente da temperatura média (T_m), logo, a tensão em qualquer ponto dependerá da diferença de temperatura entre esse ponto e Temperatura média, conforme pode ser mostrado na figura 2.13.

O efeito de resposta ao choque térmico por parte dos materiais também é influenciado pelas suas condições de contorno, como as restrições externas à livre deformação do sólido e proporção de fluxo de calor na zona de superfície. A restrição de deformação agrava o estado das tensões e o fluxo de calor que caso seja simétrico em toda a superfície, implica uma temperatura igual em todo o sólido.

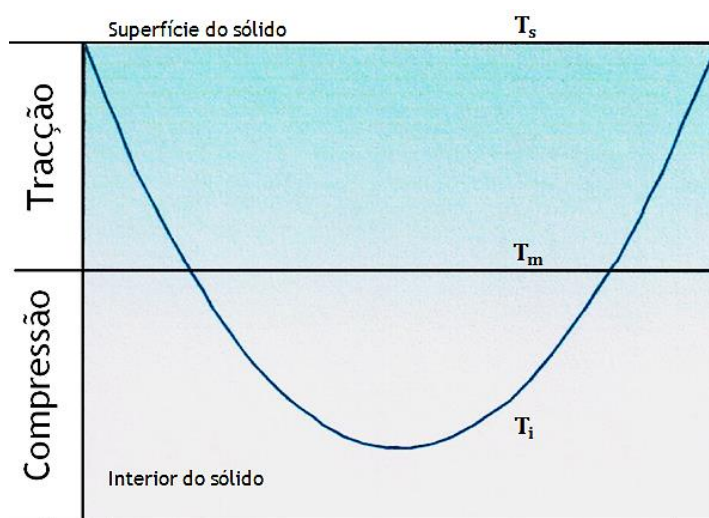


Figura 2.13- Distribuição de temperatura e de tensões em uma placa plana resfriada na superfície ⁽⁴¹⁾.

Os modelos teóricos utilizados para explicação da falha por choque térmico em materiais cerâmicos partem de duas teorias. A primeira trata da ocorrência da fractura, quando a resistência mecânica do material é superada, enquanto a segunda abordagem realizado por Hasselman (1969) trata da propagação de trincas, a qual é promovida pela energia elástica armazenada no momento da fractura. Na primeira teoria qualquer problema de origem térmica é entendido a partir da distribuição interna de temperatura, tensões resultantes e resistência do material, sendo que a distribuição não uniforme da temperatura no interior do sólido gera tensão. Na segunda teoria o início do processo de fractura não é considerado, pois é abordada a propagação de trincas já existentes e a mudança no comportamento físico do material, o qual é observado por meio de ensaios realizados após determinado número de ciclos de choque térmico, nos quais são avaliadas as variações na resistência mecânica do material ⁽⁴¹⁾.

Capítulo 3

Materiais e Metodologia experimental

Os materiais utilizados no fabrico dos provetes de ensaio, neste trabalho foram alumina comercial, tabular e reactiva, da *Almatis*. Para além da caracterização da matéria-prima e procedimento usado no fabrico dos provetes, esta secção expõe a metodologia adoptada na análise do comportamento de um betão refractário de 100% alumina ao choque térmico.

O trabalho experimental teve por base investigar as alterações das propriedades do material após o choque térmico em ar ambiente. As alterações sofridas, no material em estudo, foram monitorizadas através da velocidade de propagação dum pulso ultra-sónico, pela caracterização mecânica e pela visualização da microestrutura.

3.1 Características da matéria-prima

A utilização de partículas finas e superfinas favorece o aumento da densidade de empacotamento mais alta, esta melhoria de selecção de granulados permite a redução de cimento em betões refractários ^(1,33). Além da optimização na constituição dos refractários, técnicas de aplicação têm sido desenvolvidas com o intuito de automatizar a etapa de aplicação do betão e reduzir o tempo de interrupção dos equipamentos. A elevada fluidez e o fácil bombeamento dos betões auto-escoantes são particularidades essenciais para a utilização de tais práticas. Tornou-se actualmente possível produzir um betão simultaneamente auto-escoante e isento de CaO e de ligantes hidráulicos. Este betão refractário auto-escoante zero-cimento é o resultado de um apurado controle da distribuição de tamanho de partículas do betão e do estado de dispersão da sua matriz. A elevada fluidez e o alto grau de empacotamento que caracterizam estes betões dependem da redução simultânea da viscosidade aparente, tensão de escoamento e das características não-Newtonianas da matriz ⁽³³⁾.

A matéria-prima utilizada na composição dos provetes de ensaio, usados neste trabalho são diferentes classes granulométricas comerciais de alumina tabular e reactiva da “ Almatis Premium Alumina”.

Tabela 3.1- Composição química da alumina tabular e reactiva, segundo os dados da “Almatis” ^(42,43).

Matéria-prima	Composição química [%]					
	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	SiO ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO
Alumina tabular T60/T64*	99,5	≤0,4	≤0,09	≤0,02	-	-
Alumina reactiva CT3000 SG	99,8	0,08	0,03	0,02	0,02	0,07

* T60: Nome do produto em todos os países, excepto América do Norte (T64)

3.1.1 Alumina Tabular

Alumina tabular, também chamada de alumina sinterizada, é produzido pela sinterização de alumina calcinada, a qual ocorre acima de 1600°C. Sinterização é normalmente realizada industrialmente num forno vertical alto equipado com queimadores de gás na zona mediana. A sinterização é realizada de forma contínua a uma temperatura de operação elevada entre 1900°C e 1950°C, para se obter uma densidade elevada (3550 kg/m³) e uma baixa porosidade (5% vol.) Mas sempre abaixo do ponto de fusão do α - Al₂O₃ (2050°C). O elevado grau de pureza de alumina tabular é devido ao seu baixo teor de soda. O material policristalino resultante apresenta grandes cristais tabulares com uma forma hexagonal e com um tamanho de partícula entre 200 e 300 μ m⁽³⁵⁾. As características significativas da alumina tabular, são excelente estabilidade ao choque térmico e expansão térmica volumétrica concedida pela sua microestrutura específica com baixa porosidade aberta e cristais grandes com poros esféricos fechados, que são aprisionados com a recristalização durante a sinterização. Esta alumina tem refractariedade extremamente elevada, alta resistência à abrasão e mecânica, pureza química muito boa, excelentes propriedades dielétricas e boa resistência contra à corrosão ácida e alcalina. A alumina tabular é recomendada como agregado para refractários moldados e não moldados de alto desempenho⁽⁴²⁾.

3.1.2 Alumina reactiva

É caracterizada pela elevada pureza química e granulometria muito fina, inferior a 1 μ m, com o intuito de ser utilizada em aplicações que exigem alta densidade e temperaturas de sinterização mais baixas. Estes pós são normalmente proporcionados após a intensa moagem de fragmentação dos aglomerados produzidos após calcinação. A sua excelente reactividade de sinterização proporciona um empacotamento das partículas otimizado originando uma uniforme e densa matriz cerâmica de elevada resistência mecânica, resistência ao desgaste e corrosão, microestrutura fina e homogénea, propriedades de superfície definida e processamento excepcional reológico^(43,44).

3.1.3 Classes granulométricas

As classes granulométricas comerciais de alumina tabular T60, utilizada para a concepção dos provetes de ensaio foram: <0,2 mm; 0,2-0,6mm; 0,5-1,0mm; 1,0-3,0mm e alumina reactiva CT3000 SG (d₉₀=2,5 μ m). As classes de alumina comercial utilizadas como agregado foram: [0,2-0,6], [0,5-1,0] e [1,0-3,0] mm. O diferente tamanho de cada classe granulométrica do agregado pode ser perceptível a olho nu como se poder ver na figura 3.1. A classe utilizada na concepção da matriz, foi alumina reactiva CT3000 SG e alumina da classe granulométrica de <63 μ m e <25 μ m (figura 3.3).

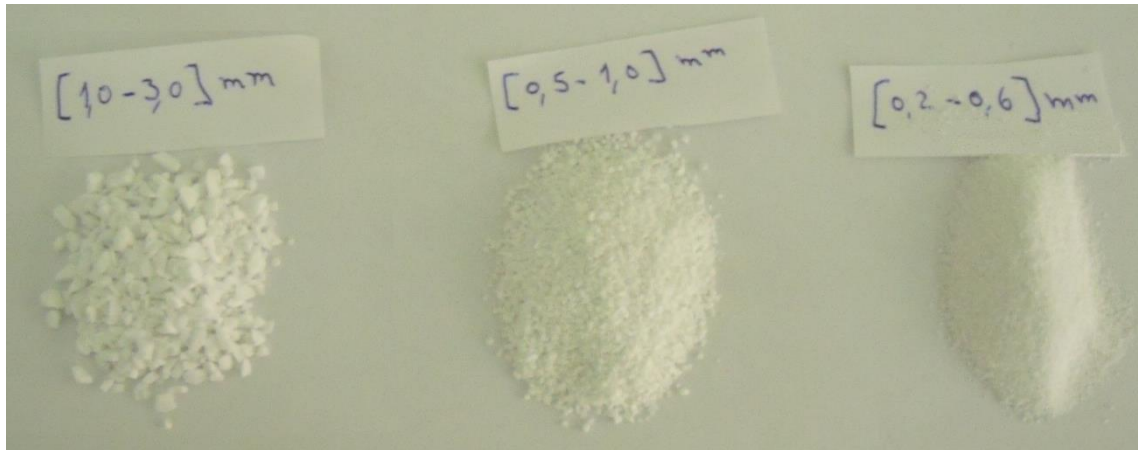
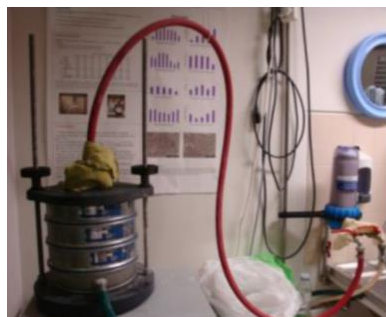


Figura 3.1- Aparência das três classes de alumina tabular comercial utilizadas como agregado.

Tabela 3.2- Distribuição granulométrica das classes [0,0-0,2], [0,2-0,6], [0,5-1,0] e [1,0-3,0] mm de alumina tabular, conforme os dados obtidos de acordo com a norma DIN/ISO 3310/1 pelo Cilas 1064 segundo a “Almatis” ⁽⁴²⁾.

Classes Granulométricas [mm]	Distribuição do tamanho das partículas [%]												
	Base	+0,045	+0,063	+0,125	+0,212	+0,250	+0,500	+0,710	+1,000	+1,400	+2,000	+3,350	+4,000
[0,0-0,2] mm	6	41	38	12	3	-	-	-	-	-	-	-	-
[0,2-0,6] mm	4	-	-	-	3	81	11	1	-	-	-	-	-
[0,5-1,0] mm	26	-	-	-	-	-	4	50	19	1	-	-	-
[1,0-3,0] mm	41	-	-	-	-	-	-	-	2	-	52	4	1

A mistura originária, da concepção dos provetes, contém classes granulométricas com partículas do tamanho de $<63\mu\text{m}$ e $<25\mu\text{m}$, também intituladas de -230 mesh e -500 mesh, conforme o critério da passagem de grãos pelo intervalo das malhas das peneiras, definido por Carniglia e Barna ^(6,10). Estas classes foram obtidas por peneiração a seco e por via húmida, oriundas da alumina comercial [0,0-0,2], através do agitador de peneiras Retsch modelo AS200 control (figura 3.2).



a)



b)

Figura 3.2- Peneiração da alumina tabular comercial [0,0-0,2] mm: a) peneiração por via húmida para obtenção da classe de pó $<25\mu\text{m}$ ⁽⁶⁾; b) abertura de malha de 230 mesh utilizada para a obtenção da classe de pó $<63\mu\text{m}$.

A classe granulométrica de $<63\mu\text{m}$ (-230 mesh) foi obtida por peneiração a seco, utilizando as peneiras *Retsch* com aberturas de malha de 100, 140, 200 e 230 mesh, segundo a norma DIN/ISO 3310/1.

A classe de pó $<25\mu\text{m}$ (-500 mesh) utilizada neste trabalho foi obtido por peneiração por via húmida. Esta classe, devido ao seu tamanho bastante pequeno, necessita que a sua obtenção seja a partir da peneiração da classe $<63\mu\text{m}$ (-230 mesh) com auxílio da água, utilizando as peneiras *Retsch* com aberturas de malha de 200, 230, 325 e 500 mesh, segundo a norma DIN/ISO 3310/1.



Figura 3.3- Aparência geral, do tamanho dos pós entre a classe $<25\mu\text{m}$ e $<63\mu\text{m}$, ambas obtidas por peneiração da classe de alumina comercial [0,0-0,2] mm.

3.2 Fabrico dos provetes de ensaio

Entre as várias misturas desenvolvidas por Pinto ⁽⁶⁾, com 47,5% de matriz e 52,5% de agregado (tabela 3.3), os componentes e proporções da mistura M47,5A52,5_9 foram os utilizados na concepção dos provetes de ensaio. A decisão da mistura usada no fabrico dos provetes surgiu pela indicação existente na proposta de trabalho futuros da caracterização de um SFRC 100% de alumina, em função de ciclos térmicos. O trabalho de investigação desenvolvido por Pinto, refere também que a mistura M47,5A52,5_9 é a mistura que contém as propriedades de resistência mecânica e índice de fluidez mais favoráveis na obtenção de um SFRC 100% alumina. Esta mistura também contém outras propriedades satisfatórias como retracção linear (RL), perda de massa (PM), densidade aparente (DA), absorção de água (AA), densidade do corpo (BD) e porosidade aparente (PA) ⁽⁶⁾.

Tabela 3.3- Designação das misturas e respectivos teores de agregado, para matriz constante ⁽⁶⁾.

Misturas	Classes granulométricas (% peso)						Teores (%peso)	
	Matriz			Agregado [mm]			Matriz	Agregado
	AR	-500 mesh	-230 mesh	[1,0-3,0]	[0,5-1,0]	[0,2-0,6]		
M47,A52,5_1	28,50	9,50	9,50	29,750	11,375	11,375	47,5	52,5
M47,A52,5_2				17,500	17,500	17,500		
M47,A52,5_3				11,375	29,750	11,375		
M47,A52,5_4				5,250	5,250	42,000		
M47,A52,5_5				11,375	11,375	29,750		
M47,A52,5_6				42,000	5,250	5,250		
M47,A52,5_7				5,250	42,000	5,250		
M47,A52,5_8				5,250	23,625	23,625		
M47,A52,5_9				23,625	5,250	23,625		
M47,A52,5_10				23,625	23,625	5,250		

Neste trabalho, adicionou-se à mistura, em ambos os casos um teor constante de ácido cítrico ($0,36 \text{ mg/m}^2$) e água (28 mg/m^2) em função do valor de SSA como mencionado em ^(6,45,46). Os valores da área superficial específica, de cada classe granulométrica utilizada no cálculo da área específica real da mistura, foram retirados do trabalho de Pinto ⁽⁶⁾. Os dados, recolhidos do trabalho mencionado, foram calculados pelo analisador de partículas “Coulter L5200”. Este equipamento possui a funcionalidade de calcular a área superficial específica (SSA_{int}) com base na densidade dos pós (d), na dimensão média das partículas (D_m) de cada classe granulométrica e no número de partículas (N) da mesma, conforme revela a equação 3.1:

$$SSA_{int} = \frac{N \times \pi \times D_m^2}{d} \quad (3.1)$$

Tabela 3.4- Área superficial específica e massa de cada classe granulométrica contida na mistura M47,A52,5_9 com 2000g de massa ⁽⁶⁾.

Classes Granulométricas contidas na mistura M47,A52,5_9	Área superficial específica e proporção de cada classe granulométrica contida na mistura		Total de área superficial específica e massa contida numa mistura de 2000g	
	Área Superficial Específica [m^2/g]	Proporção de cada classe (% peso)	Área Superficial Específica real [m^2]	Classes granulométricas [g]
AR	8,0500	28,50	4588,5	570,00
(-500)	0,8452	9,50	160,588	190,00
(-230)	0,7107	9,5	135,033	190,00
[0,2-0,6]	0,01307	23,625	6,175575	472,50
[0,5-1,0]	0,001852	5,250	0,19446	105,00
[1,0-3,0]	0,004327	23,625	2,0445075	472,50
Total		100	4892,5355425	2000,00

3.2.1 Processo de dosagem

A preparação da mistura foi sempre executada na quantidade de 2000g, com os componentes e proporções indicadas pela mistura M47,A52,5_9 da tabela 3.3. As pesagens individuais de cada classe granulométrica que compuseram a mistura foi sempre realizada na mesma balança marca *Ohaus* (figura 3.4a) com capacidade máxima de medida de massas até 2000g e resolução máxima de 0,01g.

Para impedir a formação de aglomerados na mistura, foi adicionado ácido cítrico de forma a gerar forças de repulsão para superar a atracção natural entre partículas finas em água. Como anteriormente mencionado a optimização do empacotamento das partículas na produção de betões refractários possibilita a ausência de cimento. Nesta circunstância, adição de ácido cítrico contribuí para a estabilidade do sistema, impedindo a formação de aglomerados, e garantindo a formação de um betão auto-escoante com um elevado empacotamento das partículas. A utilização de ácido cítrico como dispersante em misturas contendo somente alumina é uma óptima escolha segundo *Bortolai et.la* ⁽⁴⁷⁾. A quantidade de ácido cítrico, utilizado na mistura, foi adicionada com o teor de (0,36 mg/m²) em função do valor de SSA real da mistura M47,A52,5_9 (tabela 3.4). A pesagem do ácido cítrico utilizado na mistura foi sempre realizada na balança da marca *Oertling série VA* (figura 3.4b) com capacidade máxima de medida de massas até 200g e resolução máxima de 0,0001g.



a)



b)

Figura 3.4- Balanças utilizadas na pesagem dos componentes da mistura: a) balança da marca *OHAUS* modelo *TP2KS* ;b) balança da marca *Oertling série VA*.

3.2.2 Processo de mistura

As várias classes de alumina (matéria-prima) juntamente com ácido cítrico (agente dispersante) foram introduzidas na cuba de aço inox nas proporções certas, após pesagem de cada um dos ingredientes. A colocação dos componentes da mistura na cuba foi feita de modo que os componentes do agregado estivessem em baixo e os da matriz na parte superior, de modo a evitar pós secos retidos no fundo da cuba, após a misturação. A mistura das diferentes classes de alumina inicia-se no estado seco, (velocidade 3 da misturadora) de modo que exista inicialmente uma homogeneização das partículas. Após este pequeno procedimento adiciona-se água aos pós, fazendo-os passar de um estado seco a um estado fluido, este ponto de transição é designada como ponto de viragem. Este processo exige muita energia, podendo (misturadora com binário insuficiente) verificar-se momentos antes do ponto de viragem, dificuldades em manter a velocidade de rotação constante da pá. Depois da continuação de adição de água a velocidade de rotação da pá volta ao normal. Ao fim de ser ter acrescentada toda a água necessária, obtêm-se uma pasta refractária homogénea e auto-escoante, pronta para ser vazada para os moldes rectangulares.

Seguindo as propostas da literatura ^(6,46), a água foi adicionada a uma taxa de $\leq 8\text{g}/\text{min}$, de forma a melhorar a distribuição de água sobre as superfícies das partículas e diminuição de aglomerados. A quantidade de água total adicionada foi em função do valor de SSA real da mistura M47,A52,5_9 com um teor de $(28\text{mg}/\text{m}^2)$. A mistura dos elementos da pasta foi efectuada na misturadora (figura 3.5) de 600W de potência da marca Tecnotest (modelo B205/X5), com capacidade para 5 litros e 6 velocidades de rotação (velocidade de rotação planetário/pá; mínimo de 28/64 rpm; máximo de 125/285 rpm).

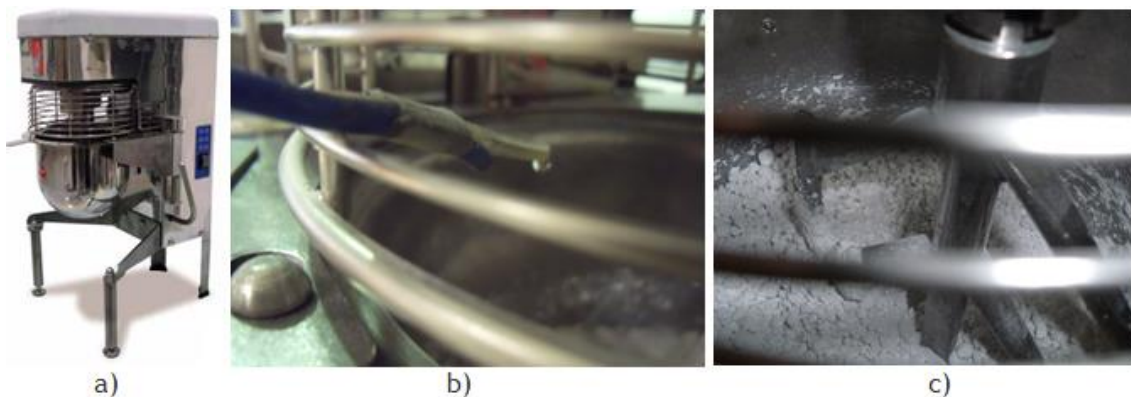


Figura 3.5- Procedimento da mistura: a) Misturadora *Tecnotest modelo B205/X5* ⁽⁴⁸⁾; b) adição intermitente de água; c) homogeneização da mistura.

3.2.3 Processo de secagem

A secagem consiste na remoção de água contida no material, de forma rápida e com um menor gasto de energia possível. Esta etapa ocorre pela aplicação de uma força motriz, proveniente de gradientes de pressão, de concentração ou térmicos, envolvendo a transferência simultânea de massa, energia e quantidade de movimento ^(49,50). Em betões refractários, a retirada da água ocorre principalmente através da porosidade aberta presente na matriz (canais muito numerosos, porém estreitos e tortuosos) e das interfaces permeáveis entre matriz e agregados, geradas por falhas de empacotamento devido às diferenças de tamanho de partícula ⁽⁵⁰⁾.

Nos moldes onde foi vazada a pasta fresca, foram introduzidos paralelepípedos cerâmicos (figura 3.6a), para fabricar provetes mais pequenos de forma a poupar tempo e material. As pastas frescas resultantes do procedimento de mistura foram despejadas para moldes metálicos com um espaço livre de 25 x 25 x 100 mm³ (sem recurso a vibração) e deixadas em repouso durante 24 horas ao ar livre no laboratório (figura 3.6b). Após a consolidação, os corpos de prova foram desenformados e secos na estufa Carbolite a 110°C durante 24 horas (figura 3.6c). A estufa utilizada tem um volume útil de 750 x 600 x 500 mm³, contém um controlador de temperatura Eurotherm, e permite temperaturas até 300°C.

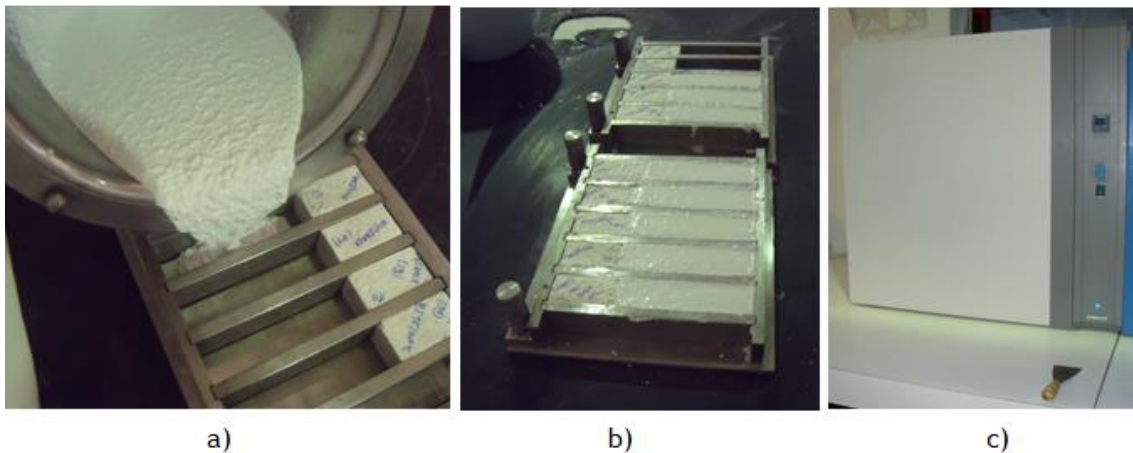


Figura 3.6- Etapas da secagem: a) vazamento da pasta para os moldes metálicos 2; b) secagem ao ar livre; b) secagem dos provetes consolidados na estufa.

3.2.4 Processo de sinterização

A sinterização consiste num processo físico, impulsionado termicamente, que faz com que o conjunto de partículas do material, inicialmente em contacto mútuo, adquira resistência mecânica. A fortificação do material ocorre pela diminuição da energia superficial livre do conjunto de partículas conseguido pela diminuição da superfície total do sistema. Este fenómeno elimina o espaço vazio existente entre as partículas, resultando em um corpo rígido e denso ⁽⁵¹⁾.

A rebarba das superfícies quadradas, dos provetes consolidados “verdes” foram desbastadas numa polidora *Struers Dap-V*, antes dos corpos serem sinterizados. Os corpos de prova foram queimados numa mufla *Termolab* (figura 3.7) com controlador *Eurotherm*, de volume útil 200 x 200 x 300 mm³. A mufla permite temperaturas máximas de 1700°C, controlo das taxas de aquecimento, arrefecimento e do tempo de duração dos patamares. O ciclo de queima está representado na figura 3.8. Os corpos de prova foram dispostos na região central da câmara de modo a permitir a circulação das correntes convectivas em torno deles.



Figura 3.7- Mufla *Termolab*, utilizada na sinterização dos corpos de prova.

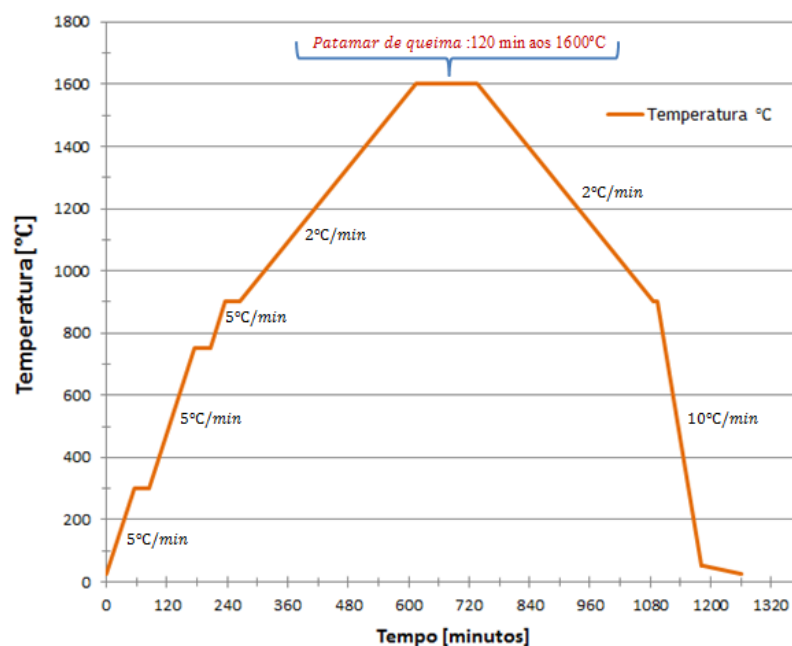


Figura 3.8- Curva de queima no controlador da mufla.

3.2.5 Processo de entalhamento

Em materiais frágeis a tensão aplicada em um ponto de concentração de tensões tende a gerar problemas, assim concentração de tensões deve ser levada em consideração no choque térmico de materiais frágeis ⁽⁵²⁾. O entalhe presente nos provetes permite perceber a efeito do choque térmico em zonas de concentração de tensões. A utilização de um entalhe chevron para acompanhar a propagação de uma única fissura através de toda a espessura do corpo de prova deve-se a Nakayama. O método desenvolvido por este autor consiste na utilização de um corpo de prova, para o teste de flexão em três pontos com entalhe triangular, a meio do seu comprimento, de forma que a ponta da secção triangular esteja para o lado da tensão durante o ensaio à flexão. A secção triangular cria uma concentração de tensões no vértice que permite a formação de uma única fissura com uma carga aplicada no modo I muito baixa. Quando o ensaio é feito de forma adequada gera uma curva força-deslocamento estável ^(1,53).

A utilização do entalhe chevron nos corpos de prova foi essencialmente necessária para os ensaios térmicos e mecânicos pretendidos neste trabalho. A introdução do entalhe, com cerca de 11 mm de profundidade, no centro dos provetes foi efectuada com a máquina de corte *Struers Accutom 2* (figura 3.9) e disco diamantado 352CA, com velocidade de corte de 3000 rpm, arrefecido por água. Utilizando-se o pré-entalhe como guia e executando movimentos alternados, com um x-acto revestido por um filme diamantado (SiC), eliminou-se a ponta arredonda do entalhe (figura 3.10 b). Com a ajuda do microscópio Nikon Optiphot foi possível obter com confiança o entalhe chevron nos provetes (figura 3.10 a).



a)



b)

Figura 3.9- Máquina de corte Struers Accutom 2: a) vista geral da máquina de corte 2; b) concepção do entalhe no provete.



a)



b)

Figura 3.10- Concepção da ponta do entalhe em “V”: a) microscópio Nikon Optiphot, utilizado na verificação do entalhe; b) execução do entalhe chevron.

3.3 Resistência ao choque térmico

Um refractário pode não resistir ao choque térmico (variações bruscas de temperatura) devido a uma ou várias causas, todas elas mecanismos indutores de tensões, nomeadamente: gradientes de temperaturas com variações abruptas através da espessura do revestimento; diferenças nos coeficientes de expansão térmica entre camadas do revestimento, originadas pelas condições de serviço (e.g. temperatura de serviço superior à temperatura de fabrico), alterações de estrutura provocadas por ataque de escórias ou permeabilidade a gases e compressão no revestimento devido a variações permanentes de volume ⁽¹⁾.

A resistência ao choque térmico pode ser avaliada em função da capacidade que o material refractário tem em acumular ou conduzir calor, associada à sua resistência à fractura e através da avaliação do coeficiente de expansão térmica. Um material para ser considerado *resistente ao choque térmico* deve ser capaz de manter a sua forma original sem fender, abrir ou lascar, quando sujeito a variações bruscas de temperatura ⁽¹⁾.

A resistência à fractura de refractários é uma propriedade obrigatoriamente necessária, pois quando se pretende uma resistência à abrasão e à corrosão satisfatória é necessário que o refractário apresente alta resistência mecânica e elevada densidade, prejudicando a resistência ao choque térmico. Por esta razão nem sempre o refractário mais resistente é o melhor ao choque térmico ⁽¹⁾.

3.4 Avaliação do dano

A avaliação do dano por choque térmico é realizada usualmente com a medição do módulo de ruptura (MOR) e do módulo de elasticidade (MOE) também conhecido como módulo de Young. Estas propriedades são degradadas com o aparecimento de trincas e microtrincas que tornam o material mais fraco e menos rígido. Para a medida da resistência ao dano por choque térmico é usualmente utilizado o percentual retido do MOR e do MOE. O percentual retido corresponde à parcela remanescente com relação ao valor inicial antes do material sofrer o dano ⁽⁵⁴⁾.

O custo e tempo necessários para determinar a resistência ao choque térmico de refractários em serviço são tão grandes que é altamente desejável a realização de testes laboratoriais. Igualmente neste caso é quase impossível reproduzir no laboratório as condições e cargas mecânicas que se verificam em serviço ⁽¹⁾.

Os testes de choque térmico realizados neste trabalho tiveram como intuito avaliar por comparação a variação das propriedades do material a diferentes temperaturas em função do número de ciclos. Os indicadores de dano analisados foram a redução do módulo de elasticidade, redução da resistência mecânica e visualização da microestrutura.

3.5 Ensaio de choque térmico em ar ambiente

Os corpos de prova foram aquecidos na mufla *Termolab* com controlador *Eurotherm*, de volume útil 250 x 250 x 400 mm³ esta mufla permite temperatura máxima de 1400 °C, figura 3.11a). Os provetes foram aquecidos a 800°C, 1000°C e 1200°C e suportaram uma variação de temperatura, resultante do arrefecimento brusco em ar ambiente. Cada ciclo consistiu em aquecer os provetes durante 15 minutos e deixá-los arrefecer a uma temperatura ambiente em ar calmo, de modo a estes atingirem uma temperatura favorável (figura 3.11c) para se poder efectuar com segurança a medição da velocidade de propagação do pulso ultra-sónico que percorre o material. Para cada temperatura de ensaio foram usados provetes com 5, 10 e 15 ciclos para posteriores estudos.

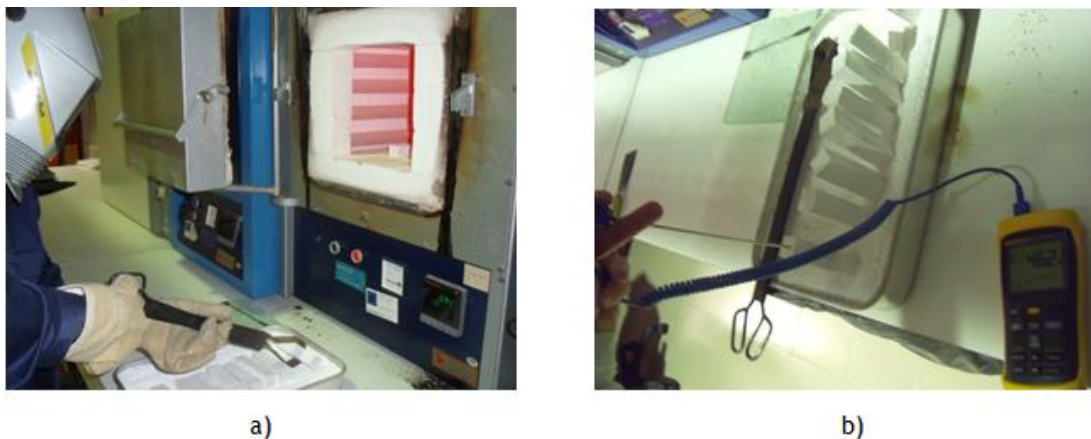


Figura 3.11- Ensaio de choque térmico em ar ambiente: a) Colocação dos provetes na mufla; b) Medição da temperatura dos provetes pelo termómetro digital Fluke 54II durante o arrefecimento.

Durante os ciclos térmicos a diferentes temperaturas, foram utilizados três corpos de prova para cada ensaio. Para designar os provetes foi colocado uma letra correspondente à temperatura de ensaio (ver tabela 3.5), um número para identificar o provete dentro da combinação e por fim o número de ciclos suportados. A denominação dos provetes deve ser reconhecida da seguinte forma: por exemplo, o provete “B2N10” é o provete número 2 entre o grupo que sofreu 10 ciclos térmicos a 1000°C. Para designar o grupo de provetes utilizados como referência, os que não sofreram uma variação brusca de temperatura foi retirado a letra análoga à temperatura e colocado N0.

Tabela 3.5- Correspondência entre a temperatura e a notação

	Letra		
	A	B	C
Temperatura	800°C	1000°C	1200°C

3.6 Medição da velocidade de propagação dos ultra-sons

A formação de fissuras tem uma grande influência sobre a velocidade de ultra-sons, por isso medindo a velocidade de propagação do pulso ultra-sónico que percorre o material é possível monitorizar o desenvolvimento do dano gerado pelo choque térmico ^(55,56). A determinação da velocidade ultra-sónica (“Ultrasonic Pulse Velocity Testing (UPVT)”) em materiais refractários, foi publicada pela primeira vez nos finais de 1950 ^(6,55). A vantagem deste teste é que o corpo de prova não fica inutilizado após o ensaio e pode ser ensaiado outras vezes, no reduzindo o número de amostras.

Neste trabalho foi utilizado o equipamento “*TICO Proceq*”, na leitura da velocidade de propagação ultra-sonica. O equipamento possui 2 transdutores electro-acústicos circulares, produz uma onda (pulso) com frequência de 54 kHz, tem uma resolução de 0,1 μ s (“resolution”), o pulso apresenta uma voltagem de 1 kV (“voltage pulse”), taxa de pulsação de 3/s (“pulse rate”), uma impedância de entrada de 1 M Ω e um intervalo de temperatura funcional entre -10°C e 60°C ⁽⁵⁷⁾.

O modo de funcionamento deste aparelho consiste em enviar um sinal eléctrico (pulsos) de ondas com uma diferença de potencial longitudinal elástica, gerados por um transdutor electro-acústico que é mantido em contacto directo com a superfície do refractário sob teste. Depois de ter percorrido o material, os impulsos são recebidos e convertidos em energia eléctrica por um segundo transdutor ^(55,56,58,59). A disposição das superfícies disponíveis para o ensaio pode condicionar a escolha da localização e posição dos transdutores ⁽⁶⁰⁾. Em geral, são possíveis três tipos de leitura, em função da disposição adoptada para os transdutores. São elas: a leitura directa, semi-directa e indirecta.

a. Método directo

Os transdutores estão localizados directamente opostos um do outro, é o método mais adequado uma vez que a máxima energia do impulso é transmitida segundo a direcção normal ao transdutor emissor ^(55,56,58,60).

b. Método semi-directo

Os transdutores são localizados diagonalmente entre si, ou seja os transdutores estão em cantos (transmissão diagonal) ^(55,56). O método pode ser usado satisfatoriamente se o ângulo entre os transdutores não for muito elevado e se a distância entre eles não for muito grande. O comprimento de percurso pode ser medido de forma razoável pela distância entre os centros das faces dos transdutores ^(58,60).

c. Método indirecto

Ambos os transdutores estão em contacto com a mesma superfície e separados por uma distância conhecida (transmissão indirecta) ^(55,56). Este método é definitivamente o menos satisfatório, a amplitude do sinal pode ser inferior a 2% ou 3% em relação ao

método directo. A velocidade de propagação é predominantemente influenciada pela zona superficial do material, que pode não ser exemplar em relação ao seu interior, entretanto a medição da distância de percurso da onda está sujeita a muitas incertezas ^(58,60).

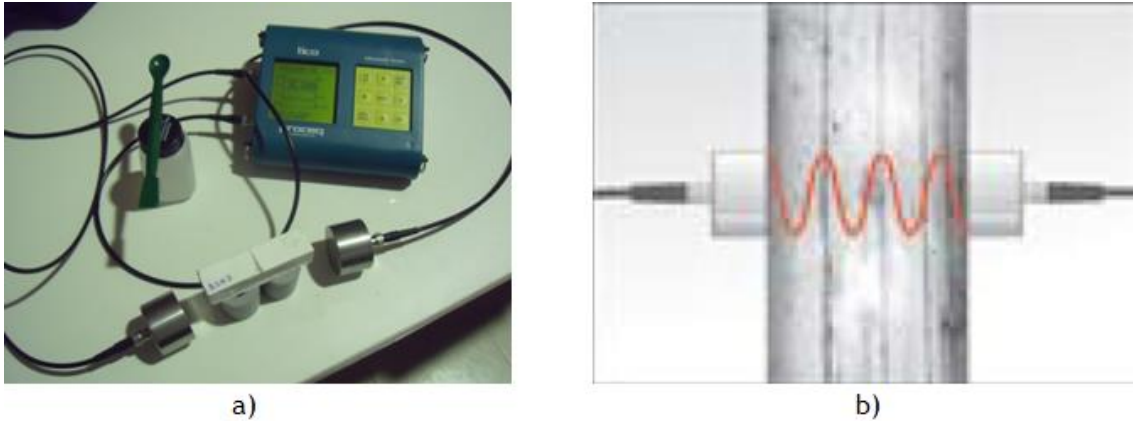


Figura 3.12- Equipamento e procedimento utilizado na medição de V : a) aparelho “TICO Proceq” com respectivos transdutores e acoplante líquido; b) representação do método de leitura directa ⁽⁵⁷⁾.

Utilizando a distância entre os dois transdutores e o tempo que a onda demora a percorrer o corpo, determina-se a velocidade de propagação sónica pela equação 3.1, onde: V é velocidade de propagação sónica, L é distância entre os transdutores e T é o tempo de propagação do pulso ultra-sónico.

$$V = \frac{L}{T} \quad (3.1)$$

Em função da velocidade de propagação do pulso ultra-sónico (V) que percorre o material, densidade do material (ρ) e coeficiente de Poisson (ν), pode ser obtido o módulo de elasticidade dinâmico (E_{dyn}) pela equação (3.2) ^(55,56,58,59):

$$E_{\text{dyn}} = V^2 \times \rho \left(\frac{(1+\nu)(1-\nu)}{1-\nu} \right) \quad (3.2)$$

Os corpos de prova após estarem devidamente arrefecidos foram colocados sobre dois apoios de modo a permitir que as faces dos provetes estivessem coincidentes com o centro dos transdutores. O comprimento, de cada provete foi medido com um paquímetro (Absolute, resolução de 0.05 mm), de modo a introduzir a informação no medidor de ultra-sons “TICO Proceq” da distância mais exacta entre os transdutores. Após se ter inserido o comprimento do respectivo provete no aparelho, os transdutores foram encostados às superfícies paralelas do material segundo o eixo longitudinal. Entre as superfícies de ligação do provete e do transdutor foi colocada uma quantidade abundante de acoplante líquido (glicerina), de forma a reduzir o mínimo de interferência na passagem do impulso de ultra-som. Neste ensaio registou-se quando possível cinco leituras de seguida com o valor máximo da velocidade sónica (V_S).

3.7 Análise de imagens

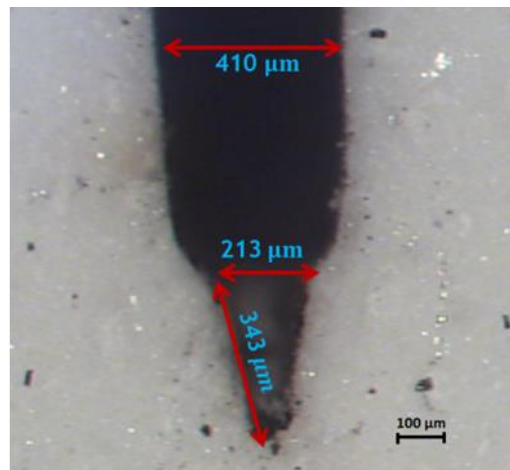
As imagens das microestruturas são de extrema importância na avaliação do nível de dano causado pelo choque térmico nas superfícies dos refractários. Este é um dos métodos confiáveis, que por vezes não é destrutivo e pode ser obtido de várias formas: microscopia óptica (MO), microscopia electrónica de varrimento (MEV) e microscopia electrónica de transmissão (MET) ^(6,55).

Neste trabalho, utilizou-se o microscópio metalográfico mostrado na figura 3.13a, para compreender a relação do aparecimento de fissuras na superfície do material com o choque térmico. Estas imagens possibilitaram observar a quantidade e dimensão das fissuras presentes para os diferentes tipos de ensaio de choque térmico realizados.

Recentemente um trabalho da autora Volkov-Husoviae utiliza análise de imagens para examinar a resistência à fractura e o módulo de elasticidade por monitorização do desenvolvimento das modificações ocorridas por dano na superfície de materiais refractários à base de alumina. A partir desses estudos, a análise de imagens destaca-se como um modelo não destrutivo promissor para a caracterização dos danos por choque térmico e identificação de modelos matemáticos semi-empíricos úteis para a previsão da vida útil dos componentes refractários ⁽⁶¹⁾.



a)



b)

Figura 3.13- Equipamento utilizado na observação da superfície dos provetes: a) aspecto geral do microscópio metalográfico Leica MEF4M; b) imagem pormenorizada do entalhe de um provete com uma ampliação de 50x.

3.8 Caracterização mecânica do refractário

As propriedades mecânicas dos MR, principalmente as relacionadas com a resistência mecânica, são as características mais críticas, pois se um refractário colapsa precocemente, num sentido estrutural, deixa de ser capaz de satisfazer as funções para as quais terá sido desenvolvido. A principal solicitação mecânica dos revestimentos refractários é à compressão. Além da compressão, os revestimentos dos fornos são também solicitados à tracção e à flexão (e.g. abóbadas e grades de alvenaria) e ainda ao impacto ⁽¹⁾.

Na aplicação de um refractário, as propriedades mecânicas adquiriram uma importância considerável na concepção e dimensionamento de revestimentos refractários de equipamentos metalúrgicos e outras estruturas refractárias para fins não metalúrgicos. As propriedades mecânicas passaram a ser determinadas com técnicas muito mais sofisticadas, para acompanhar os desenvolvimentos químicos e microestruturais do refractário. Desta forma foi possível alcançar betões refractários com um desempenho equivalente, ou até superior, ao dos tijolos sinterizados correspondentes ⁽¹⁾.

Em materiais frágeis, incluindo muitas cerâmicas, a tensão de cedência, a resistência à tração e o ponto de ruptura têm o mesmo valor. Nestes materiais frágeis não pode ser realizado com facilidade o ensaio de tracção, devido à presença de defeitos superficiais ⁽⁸⁾. Como mencionado no capítulo anterior, o ensaio de flexão é amplamente utilizado nas cerâmicas devido a ser um substituto seguro do ensaio de tracção. Este ensaio consiste na aplicação de uma carga crescente num determinado ponto, do corpo de prova, em que a carga aplicada parte de um valor inicial igual a zero e aumenta lentamente até fracturar a face que está sendo submetido a tracção ⁽⁷⁾.

Devido aos corpos de prova serem considerados frágeis utilizou-se o ensaio de flexão a três pontos, para o estudo das propriedades mecânicas pretendidas. Entretanto este ensaio apresenta algumas desvantagens na interpretação dos dados resultantes, como a distribuição das tensões não é uniforme e muda com o aumento da tensão se alguma deformação plástica ocorre, o que não é provável numa cerâmica ⁽⁶²⁾.

Os testes foram realizados numa máquina servo-hidráulica, *INSTRON* (figura 3.14), com célula de carga até 100 KN de capacidade, controlo Fast track 8800H2490 e software wave Mahix. Os ensaios foram inteiramente controlados pela técnica de velocidade constante de abertura da boca da trinca (CMOD), através de um extensómetro (Instron, cat N°2620-602, com intervalo de $\pm 2,5$ mm) fixo no provete. Os ensaios foram efectuados sob velocidade constante do CMOD de $1,5 \mu\text{m}/\text{min}$ com uma taxa de aquisição de 2000Hz ^(63,64).

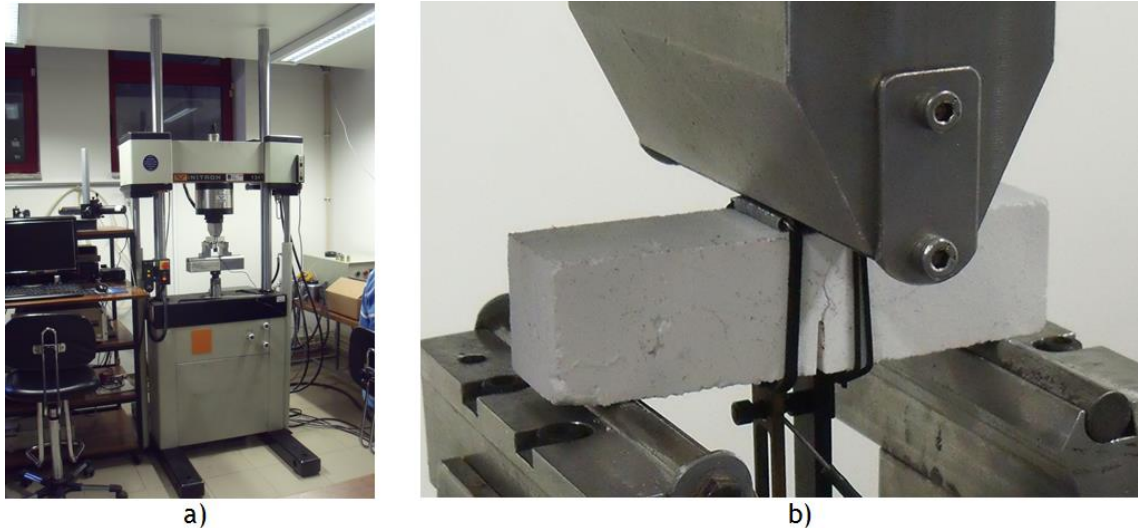


Figura 3.14- Equipamento utilizado na determinação das propriedades mecânicas: a) aspecto geral da máquina servo-hidráulica INSTRON modelo 1341; b) corpo de prova fracturado com o extensómetro, após o ensaio de flexão em 3 pontos.

3.8.1 Tenacidade à fractura

Por definição, a tenacidade à fractura é uma propriedade que representa a medida da resistência de um material à fractura frágil quando uma trinca está presente. O índice subscrito I em K_{Ic} indica que este valor crítico de K aplica-se, ao deslocamento de trincas no modo I ⁽⁷⁾. Para saber o valor de K_{Ic} do material em estudo aplicou-se o método SVENB (figura 3.15), de modo a obter uma propagação estável da fractura. O entalhe necessário para a execução correcta do método, foi realizado inicialmente, para perceber melhor o efeito do choque térmico. Este método tem alguma popularidade por ser fiável e fácil de realizar ele é o desenvolvimento do amplamente utilizado SENB ^(62,65,66).

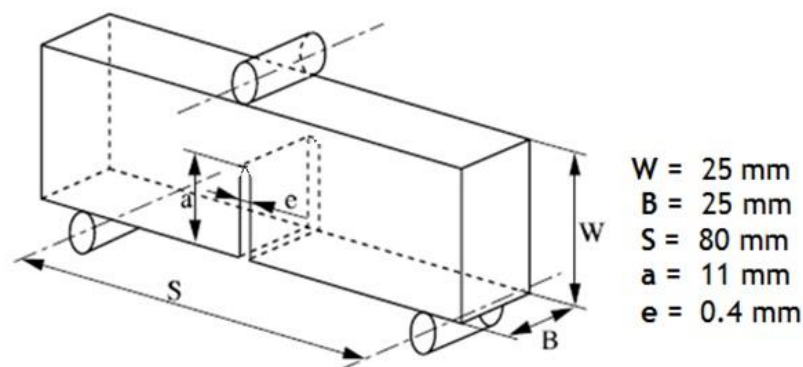


Figura 3.15- Esquema do ensaio de flexão a 3 pontos utilizando o método SVENB com as respectivas medidas utilizadas.

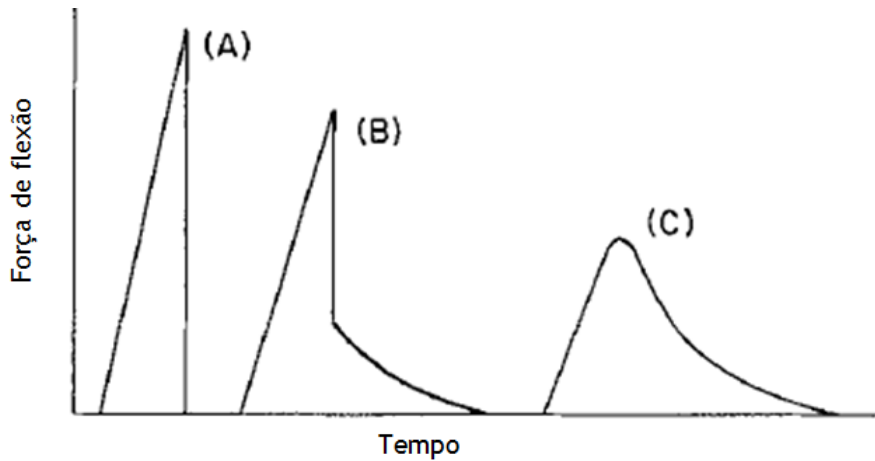


Figura 3.16- Ilustração das curvas típicas tempo-carga: (A) catastrófica, (B) semi-estável e (C) fractura estável ⁽⁶⁷⁾.

A estimativa do K_{Ic} foi determinada pela equação (3.3), que utiliza os parâmetros do provete e a carga de ruptura para os cálculos necessários. Onde S é o vão, P a carga máxima, B a espessura e W a largura. A expressão (3.4) é considerada válida quando o provete cumpre a razão entre a profundidade do entalhe e a largura ($0 \leq \alpha \leq 1$), simultaneamente com a razão entre o vão entre os apoios e a largura do provete ($2.5 \leq \beta \leq 16$). O $p_{\infty}(\alpha)$ e $p_4(\alpha)$ são polinómios cúbicos para $\beta = \infty$ e $\beta = 4$ ⁽⁶⁸⁾.

$$K_{Ic} = \frac{3SP}{2BW^{3/2}} k_{\beta}(\alpha) \quad (3.3)$$

$$k_{\beta}(\alpha) = \frac{\sqrt{\alpha} \{p_{\infty}(\alpha) + 4/\beta [p_4(\alpha) - p_{\infty}(\alpha)]\}}{(1-\alpha)^{3/2} (1+3\alpha)} \quad (3.4)$$

$$p_{\infty}(\alpha) = 1.99 + 0.83\alpha - 0.31\alpha^2 + 0.14\alpha^3 \quad (3.5)$$

$$p_4(\alpha) = 1.9 + 0.41\alpha - 0.51\alpha^2 + 0.17\alpha^3 \quad (3.6)$$

3.8.2 Módulo de ruptura

A definição de resistência nos refractários é geralmente encontrada em termos de resistência à flexão em 3 pontos. Este teste é o mais comum, a tensão máxima, na superfície exterior (ou Módulo de Ruptura, MoR) é dado por:

$$\sigma_{\max} = \frac{3 Fl}{2 bd^2} \quad (3.7)$$

Onde F é a carga aplicada, l é a distância entre apoios, b é a largura do corpo de prova, e d é a sua altura ⁽¹⁾. Nos cálculos efectuados só se considerou a altura e largura da parte que não está contida no entalhe.

3.8.3 Energia de fractura

A medição do trabalho de fractura foi inicialmente concretizada, independentemente, por Nakayama, Tattersall e Tappin ⁽⁵⁾. Nakayama definiu a forma de uma amostra com entalhe especial, para acompanhar a propagação de uma única fissura através de toda a espessura do corpo de prova. O método consiste, basicamente, em monitorizar a propagação estável da trinca na amostra entalhada, através do registro da curva carga-deslocamento, no ensaio de flexão a três pontos. A integração da área sob a curva carga-deslocamento fornece a energia consumida no processo completo de fractura, esta ao ser dividida pela área projectada das duas superfícies criadas (2A), produz um trabalho, ou energia, que ficou conhecido pelo trabalho de fractura, que é geralmente expresso em J/m² ^(1,5).

O Trabalho da fractura (γ_{wof}), calculado pela equação 3.7, representa a área sob a curva carga-deslocamento e a área projectada da superfície da fractura resultante é representado por $\int Pdu$ e A.

$$\gamma_{wof} = \frac{\int Pdu}{2A} \quad (3.7)$$

O entalhe em Chevron para além de ser útil no cálculo da tenacidade também é útil no cálculo da energia da fractura. Este entalhe permite gerar uma concentração de tensões no vértice da secção, favorecendo a propagação estável da trinca ^(1,5). Na determinação da energia da fractura existe a possibilidade da rigidez da máquina (incluindo suporte e apoios) ser alta, sendo necessário contabilizar a energia de deformação da máquina, como indica a equação (3.8); onde o trabalho total do sistema e da deformação da máquina é representado por U e U_0 ⁽⁶⁹⁾.

$$\gamma_{wof} = \frac{U-U_0}{2A} \quad (3.8)$$

3.8.4 Parâmetros de resistência ao choque térmico

Para qualquer tipo de choque térmico, a microestrutura do refractário vai experimentar um crescimento de trinca quasi-estática e possivelmente um crescimento cinético. O crescimento cinético da trinca é menor e menos provável de acontecer ⁽⁵³⁾. As expressões analíticas para o critério de propagação de trinca são baseadas em parâmetros de resistência ao choque térmico R'''' (resistência ao dano por choque térmico cinético) e R_{st} (estabilidade ou resistência ao dano de crescimento quasi-estático) que, para materiais frágeis com uma densidade uniforme de microfissuras independentes, são dados por:

$$R'''' = \frac{\gamma U}{(1-\nu)\sigma_f^2} \quad (3.9)$$

$$R_{st} = \sqrt{\frac{\gamma}{\alpha^2 E}} \quad (3.10)$$

onde γ é a energia de superfície de fractura, E é o módulo de elasticidade, ν é o coeficiente de Poisson, σ_f é a tensão de fractura e α é o coeficiente de expansão térmica ⁽¹⁾. Apesar de não ser óbvio, as expressões 3.9 e 3.10 têm a mesma dependência geral do módulo de elasticidade e da resistência mecânica ⁽⁵³⁾.

A validade da correlação desses parâmetros propostos por Hasselman, com a resistência ao choque térmico tem sido amplamente verificada na prática. O parâmetro de resistência R'''' especificamente derivado para materiais com elevada resistência mecânica ou com trincas inicialmente curtas. O parâmetro de estabilidade de trincas R_{st} é direccionado para refractários com trincas inicialmente longas e de menor resistência ^(1,5). Um aumento de R'''' corresponde a uma diminuição do comprimento final atingido por uma fissura inicialmente curta que se propaga devido ao choque térmico. No entanto, R_{st} é proporcional à diferença de temperatura mínima necessária para iniciar a propagação de fissuras longas sujeitas a choque térmico. As equações (3.9) e (3.10) evidenciam que uma maior energia de superfície de fractura γ , resultará numa melhor resistência ao choque térmico ⁽¹⁾.

Capítulo 4

Análise e discussão dos resultados

Os ensaios descritos no capítulo anterior resultaram em dados que se auxiliam na compreensão da consequência do choque térmico nos corpos de prova em questão. A realização de diferentes tipos de análise foi importante para facilitar a compreensão, do efeito que o choque térmico (ar ambiente) tem na degradação de um MR 100% de alumina. Os resultados e as análises deste MR foram discutidos com o apoio de tabelas, imagens e gráficos para ajudar na percepção da influência da variação de temperatura.

4.1 Avaliação do dano por choque térmico em função do MOEd

Nas figuras seguintes, apresentam-se em forma de gráfico os resultados relativos, no âmbito da avaliação da degradação do material após o choque térmico, em função da perda do módulo de elasticidade dinâmico (MOEd) no material danificado. Da equação 3.2, usada no cálculo do respectivo módulo, o valor utilizado para a densidade foi a “bulk density” (3,100 g/cm³) e o valor do coeficiente de poisson (0,22) utilizado foi o tabelado ^(6,37). O valor da VS utilizada no cálculo do módulo de elasticidade dinâmico em cada ciclo foi a média das leituras obtidas nas três amostras de cada grupo. A VS só foi retirada aos ciclos que apresentam no gráfico pontos, as linhas são apenas guias visuais de tendências.

4.1.1 Perda do MOEd a diferentes temperaturas

Em relação ao MOEd inicial, figura 4.1, verifica-se que houve uma perda significativa no primeiro ciclo térmico, independentemente da variação de temperatura sofrida. O choque térmico após o 1º ciclo com a variação de temperatura de 800°C tornou o MOE quase estável (inferior a 5%). Com o aumento da variação da temperatura de 800°C para 1000°C verificou-se como esperado uma maior perda do MOEd (~10%). Na figura 4.2 e 4.3 pode-se ver que para os ensaios de 1000°C a tendência de estabilidade começou no quinto ciclo. É possível averiguar que os ensaios de 800°C e 1000°C tendo valores de perda diferente, seguem uma “rota” aparecida. Entre os três ensaios a diferentes temperaturas, o ensaio a 1200°C é que apresentam um comportamento distinto dos anteriores. O único comportamento semelhante e perceptível em relação ao ensaio de 1000°C é o valor registado no primeiro ciclo serem muito próximos. O ensaio de choque térmico com uma variação de temperatura de 1200°C (queda de 45%) demonstrou ser o mais penoso, para o material em estudo. Nos primeiros três ciclos verifica-se uma perda vertiginosa do MOE em torno dos 30%. Para além disso é nítido na figura 4.3, após vários ciclos térmicos que a estabilidade começou no décimo segundo ciclo, sendo que o MOE ficou com 55% do valor inicial.

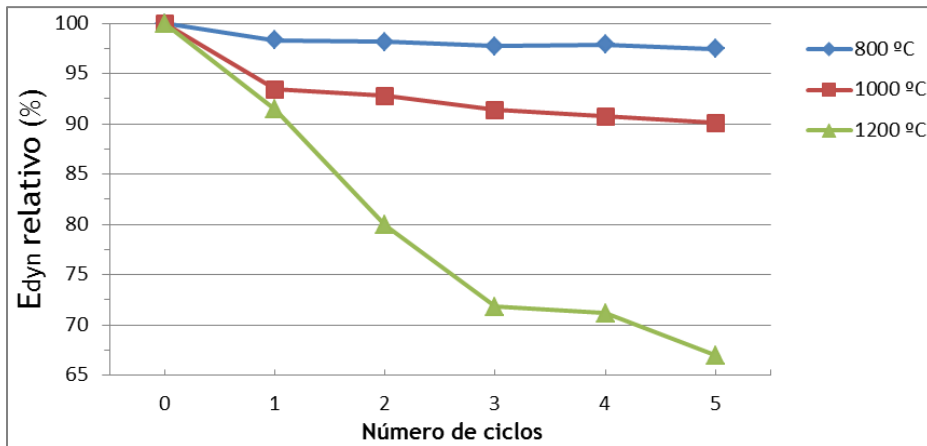


Figura 4.1- Variação do módulo de elasticidade dinâmico a diferentes temperaturas após 5 ciclos de choque térmico.

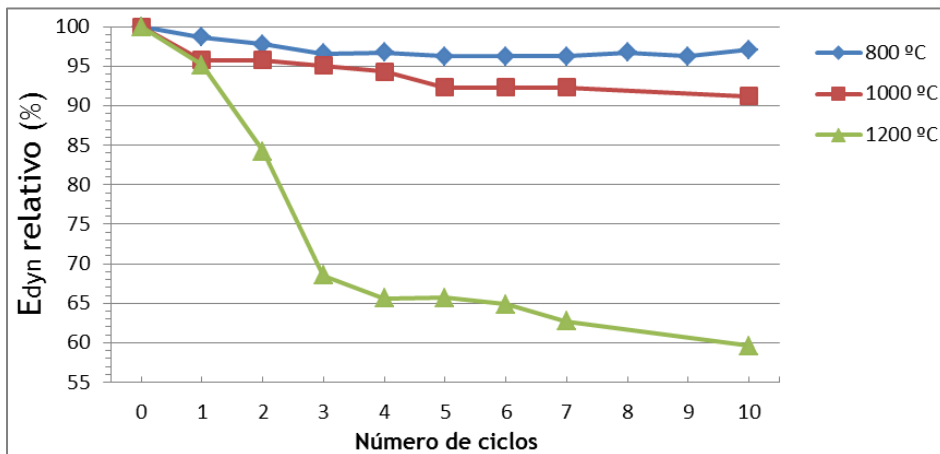


Figura 4.2- Variação do módulo de elasticidade dinâmico a diferentes temperaturas após 10 ciclos de choque térmico.

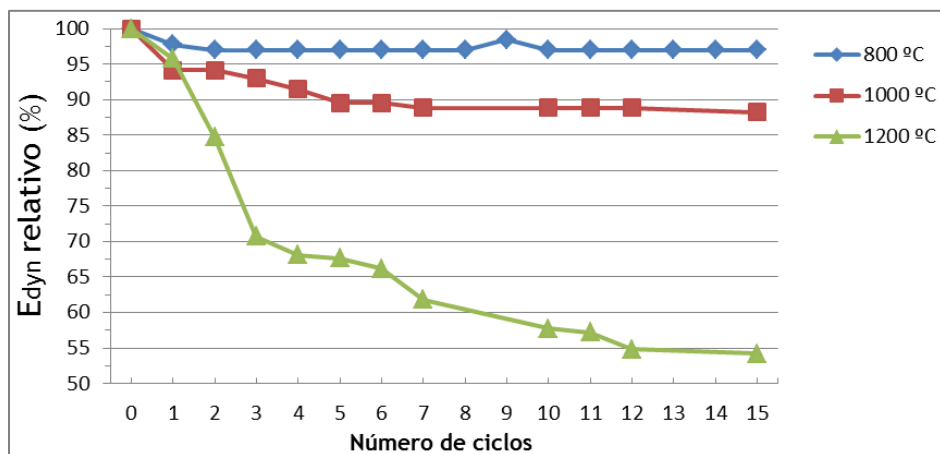


Figura 4.3- Variação do módulo de elasticidade dinâmico a diferentes temperaturas após 15 ciclos de choque térmico.

4.1.2 Perda do MOEd à mesma temperatura

Nas figuras 4.4, 4.5 e 4.6 é visível que, para o número de ciclos em comum entre os ensaios de 5, 10 e 15 ciclos e variação de temperatura respectiva, a perda do MOEd apresenta uma trajetória muito semelhante. Estes dados demonstram que o material quando sofre condições idênticas de choque térmico apresenta também valores de MOEd com pouca discrepância.

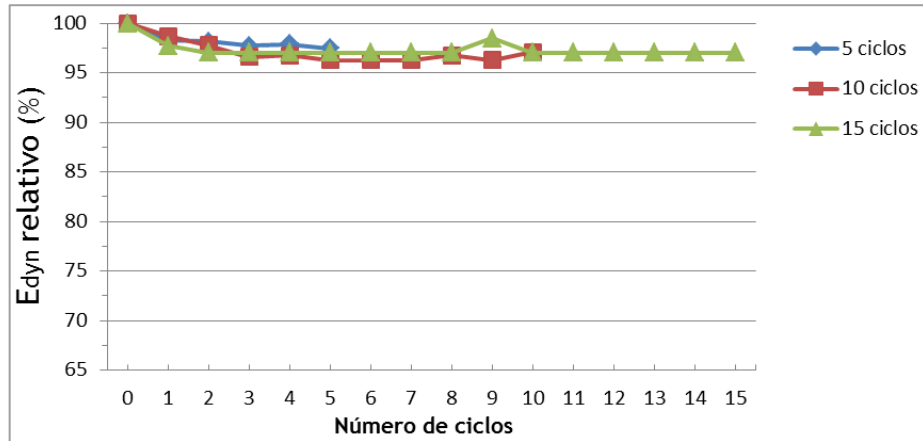


Figura 4.4- Variação do módulo de elasticidade dinâmico a 800°C para 5, 10 e 15 ciclos.

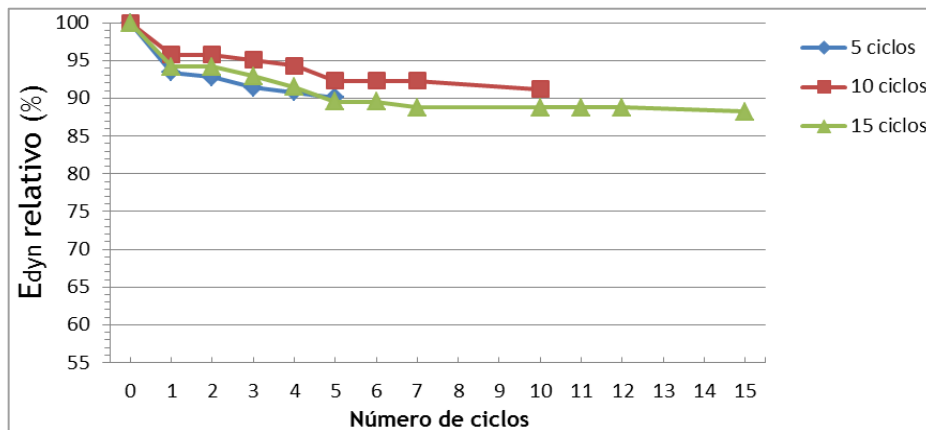


Figura 4.5- Variação do módulo de elasticidade dinâmico a 1000°C para 5, 10 e 15 ciclos.

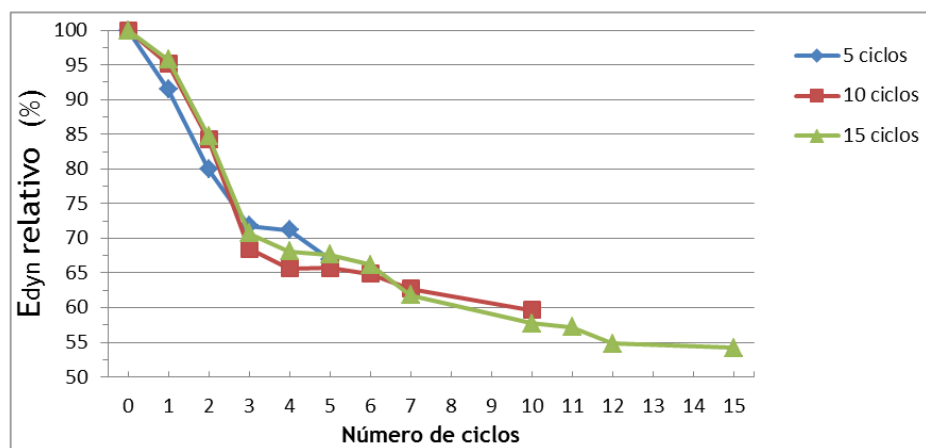


Figura 4.6- Variação do módulo de elasticidade dinâmico a 1200°C para 5, 10 e 15 ciclos.

4.2 Factores que influenciam a medição da VS

Durante a medição da velocidade de propagação dos pulsos ultra-sónicos que percorrem os corpos de prova, surgiram factores inicialmente desconhecidos que influenciaram na leitura da VS.

Nas primeiras leituras, a VS registada entre os provetes do mesmo grupo e do choque térmico anterior apresentavam valores pouco consistentes entre si. Com a prática percebeu-se que é necessário colocar uma quantidade satisfatória de líquido acoplante (glicerina) para atenuar o problema da superfície do material não ser suficientemente plana. Este factor é preciso ter em consideração pois se existir espaço livre entre a superfície do material e do transdutor, a medição da VS é bastante afectada. Este factor impôs a repetição dos ensaios, tendo sido desprezado os provetes inicialmente utilizados. Para solucionar este problema, foi adicionado constantemente glicerina nas superfícies pretendidas e quando o valor da VS parava de aumentar e ficava estável, considerou-se que a quantidade de acoplante era satisfatória.

Na figura 4.2 são visíveis umas pequenas oscilações nos últimos ciclos de 800°C - inicialmente estas pequenas variações não foram perceptíveis durante o registo da VS. Na figura 4.3 é visível uma oscilação, mais concretamente no nono ciclo do ensaio a 800°C, esta pequena oscilação foi facilmente perceptível durante a leitura da VS. A única diferença deste ciclo, que fez quebrar a uniformidade do MOEd calculado, foi que estes provetes foram medidos a uma temperatura diferente. Todos os provetes pertencentes a este ensaio foram medidos com uma temperatura superior à temperatura ambiente, devido a terem sido medidos algum tempo depois de terem sido retirados da mufla. No entanto, como no nono ciclo não houve tempo para que os provetes atingissem a temperatura suficiente para serem medidos, o valor da VS apenas foi registada à temperatura ambiente. A disformidade deste ciclo permitiu perceber que a temperatura é um factor que também afecta o valor registado na medição da VS.

Para perceber melhor o efeito da temperatura foi realizada uma experiência com o objectivo de medir a VS em três corpos de prova a diferentes temperaturas. Seleccionou-se corpos de prova com as superfícies mais planas de modo a permitir uma leitura mais rápida, mantendo a temperatura original. Os provetes foram colocados na estufa Carbolite (figura 3.6 c) à temperatura pretendida durante 24h, de modo a temperatura ser igual em todas as partes do material. Na tabela 4.1 e no gráfico da figura 4.7 temos os resultados referentes à VS após os provetes terem sido retirados da estufa à temperatura pretendida.

Como se pode ver na tabela 4.1 a perda da VS é cerca de 1,1% mas esta perda nem sempre se verifica. Com o aumento da temperatura a VS tende a diminuir, neste caso no provete T1 e T3 diminui 130 (m/s). No gráfico da figura 4.7 é facilmente observável que a VS tende a

diminuir com o aumento da temperatura. Assim é visível que os provetes não têm o mesmo comportamento com variações, mesmo que pequenas temperaturas.

Tabela 4.1- Variação da velocidade sónica (VS) em função da temperatura de medição.

Provete	Temperatura [°C]	Média da VS [m/s]	VS relativo [%]	Perda de VS [%]
T1	20	11570	100,00	Valor de referência
	30	11570	100,00	0
	40	11440	98,786	1,124
	50	11440	98,786	1,124
	60	11440	98,786	1,124
T2	20	11590	100,00	Valor de referência
	30	11590	100,00	0
	40	11590	100,00	0
	50	11590	100,00	0
	60	11590	100,00	0
T3	20	11720	100,00	Valor de referência
	30	11720	100,00	0
	40	11720	100,00	1,109
	50	11590	98,891	1,109
	60	11590	98,891	1,109

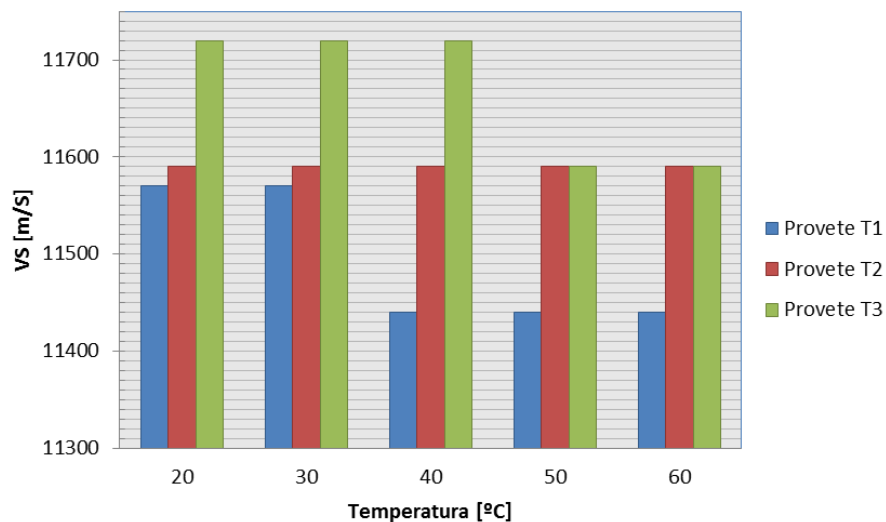


Figura 4.7- Variação da velocidade sónica (VS) em três corpos de prova a diferentes temperaturas.

No decorrer das medições do material no estado original, teve-se o conhecimento aproximado da VS máxima conseguida. No entanto alguns corpos de prova apresentavam valores abaixo do esperado e o seu aspecto não apresentava nenhuma anomalia. Para alcançar a VS prevista, as superfícies usadas na medição, foram polidas na polidora *Struers Dap-V*, com o objectivo de melhorar a “passagem” dos pulsos ultra-sónicos na região de contacto entre o transdutor e o corpo de prova. Este método sempre conseguiu aumentar a VS inicialmente medida, excepto em alguns casos. O aumento da VS por alisamento das superfícies, dedicadas ao contacto com os transdutores, possibilitou conhecer mais um factor a ter em consideração na determinação de MOEd.

4.3 Avaliação do choque térmico através da observação imagens

O aparecimento de fissuras na zona exterior do entalhe em chevron, devido ao choque térmico não ocorreu na maior parte dos casos. A figura 4.8 ilustra um dos casos em que se visualiza a propagação duma fissura no ponto de concentração de tensões conhecido (entalhe chevron). Na figura 4.9 a) estão indicados algumas fissuras presentes na superfície do material, uma dessas fissuras é mostrada com mais detalhe na figura 4.9 c). Com o auxílio destas figuras é possível visualizar o dano causado pelo choque térmico.

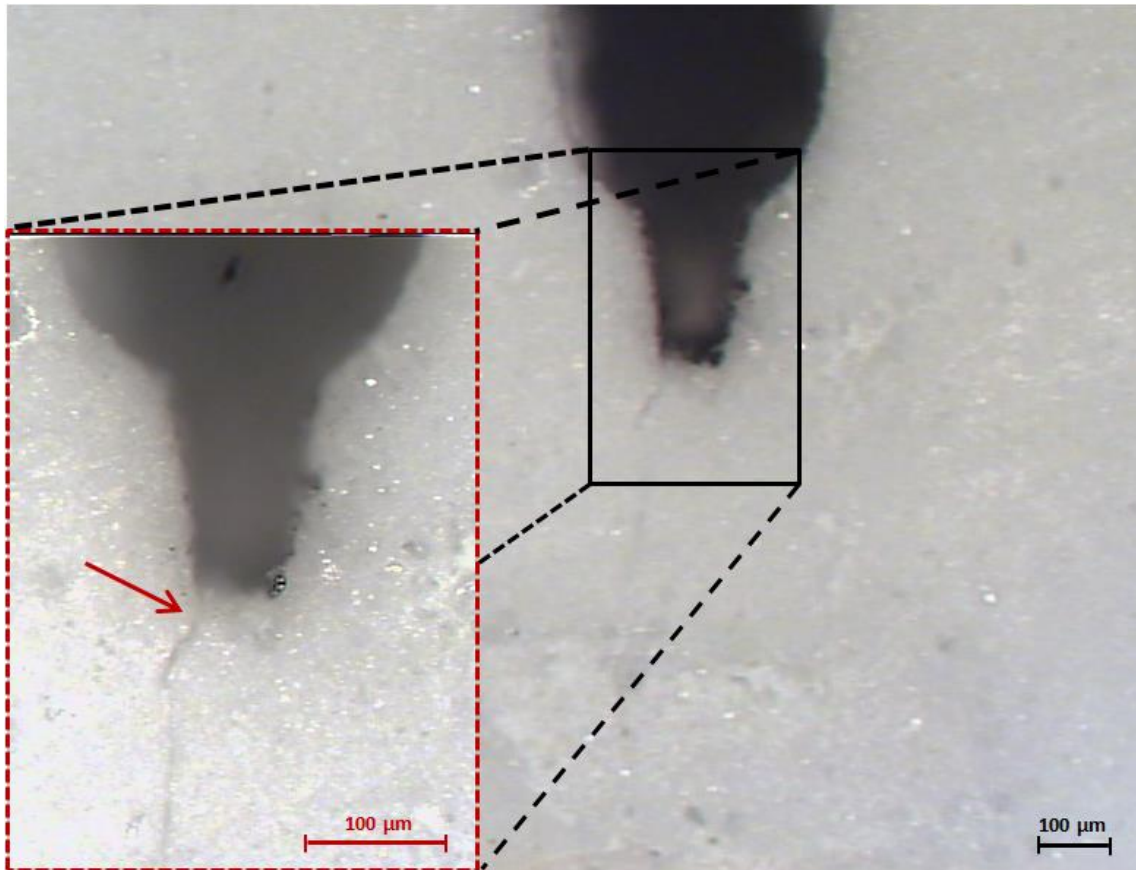
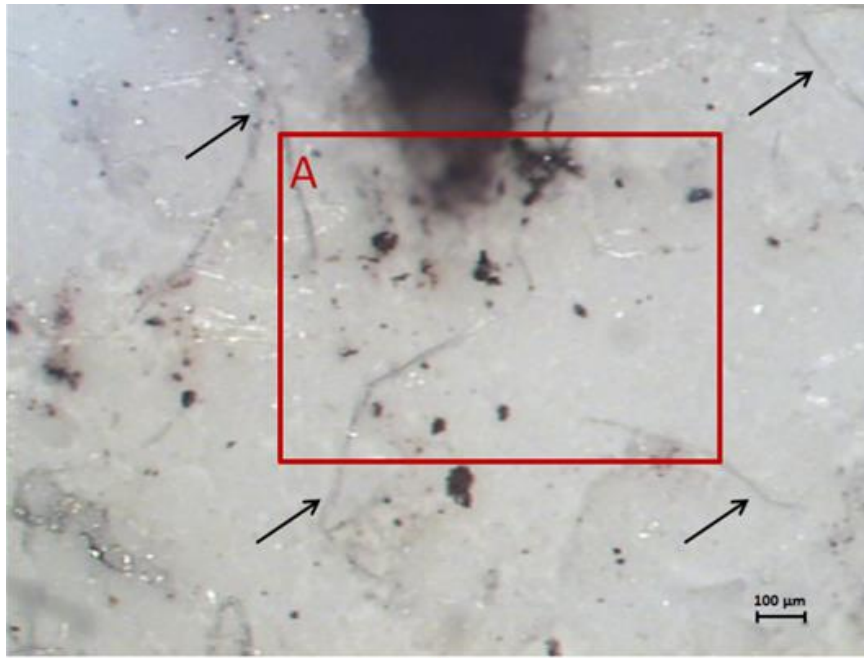
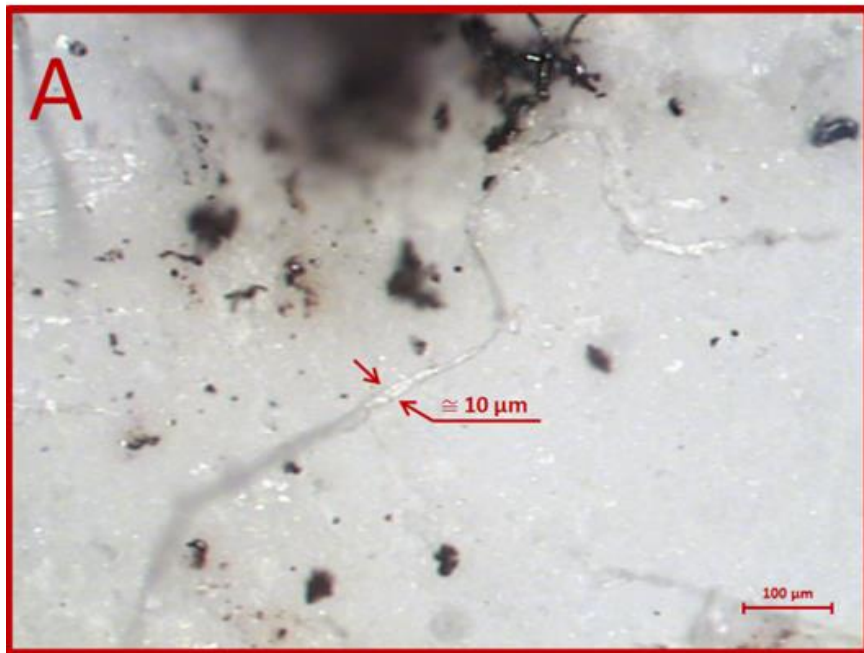


Figura 4.8- Microfissura presente no entalhe do provete C1N10 após 10 ciclos térmicos a 1200°C.



a)



b)

Figura 4.9- Superfície do provete C3N10 após 10 ciclos a 1200°C: a) microfissuras presentes na superfície; b) pormenor com ampliação de uma microfissura.

4.4 Ensaios destrutivos utilizados na avaliação mecânica

Para executar uma avaliação completa da alteração das propriedades mecânicas devido ao choque térmico, é necessário saber inicialmente as propriedades iniciais do material. Na figura 4.10 está a curva carga-deslocamento correspondente aos corpos de prova que não sofreram choque térmico. Os ensaios destrutivos, realizados nos corpos de prova “saudáveis”, são importantes para perceber a consequência que as variações bruscas de temperatura têm nas alterações das propriedades mecânicas.

No gráfico da figura 4.10 e na tabela 4.2, é possível verificar com muita facilidade que existe alguma diferença nos resultados obtidos em corpos de prova confeccionados em condições iguais. Uma das desvantagens dos ensaios destrutivos, é que se for cometida um erro durante o ensaio, dificilmente é possível corrigir o erro cometido, um exemplo disso é a ausência de resultados referente ao provete 1N0 (uma definição incorrecta dum limite de posição levou à ruptura do corpo de prova sem a aquisição da informação).

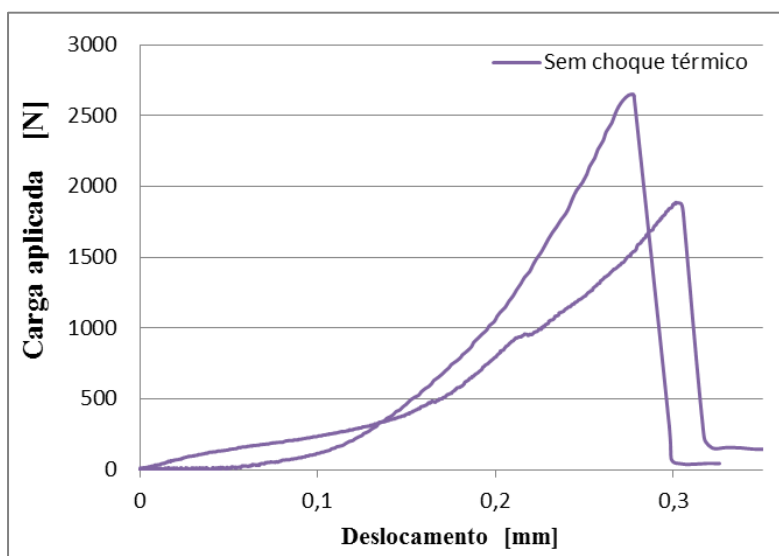


Figura 4.10- Curva carga-deslocamento para os corpos de prova que não sofreram choque térmico.

Tabela 4.2- Propriedades mecânicas dos provetes que não sofreram choque térmico.

Sem choque térmico	K_{Ic} (MPa.m ^{1/2})	MOR (Mpa)	γ_{wof}^* [J/m ²]
1N0	-	-	-
2N0	3,33	46,21	214,11
3N0	4,68	64,92	122,75
Média	4,00	55,56	168,43
Desvio padrão	0,54	13,23	64,60
* E_{dyn} = 373 GPa, valor utilizado no cálculo. (média do módulo de elasticidade dinâmico de todos os provetes antes do ensaio de choque térmico, com um desvio padrão de 4.5)			

Nas figuras seguintes estão presentes os gráficos da curva carga-deslocamento, dos testes do Trabalho de Fractura realizados com sucesso. É visível nos gráficos, que decorreram ensaios em que a propagação da trinca foi bastante estável e outras ensaios em que a propagação da trinca foi mais rápida, no entanto em todas elas houve um decréscimo da extensão após se atingir a força máxima.

No gráfico da figura 4.11, é perceptível que a tensão de ruptura do material em estudo não é afectada, após cinco ciclos térmicos de 800°C e 1000°C, pois está dentro dos valores obtidos nos provetes de referência. Para além disso um choque térmico a 1000°C é mais severo do que um a 800°C, mas mesmo assim dois provetes do ensaio a 1000°C registou valores de ruptura igual e superior ao ensaio de 800°C. Os ensaios de 1200°C é que se verifica uma tensão de ruptura mais abaixo do que o normal. Este gráfico tem a particularidade que os provetes referentes a 800°C apresentam um comportamento idêntico.

Analisando o gráfico da figura 4.12, é bem perceptível que as amostras testadas, ao sofrerem dez ciclos térmicos a 800°C, continuam a manter um comportamento ideal em comparação com os provetes de referência. Os provetes de 1000°C apresentam uma ligeira descida da tensão de ruptura, mas comparando com os provetes de 1000°C da figura 4.13, logo se percebe que esta descida é proporcionada por se ter uma amostra pequena. Em relação aos 1200°C não se pode realizar uma apreciação consistente, devido a possuir-se só um ensaio. Contudo dá para perceber que os corpos de prova que suportaram um choque térmico de 1200°C apresentam sempre uma tensão de ruptura mais baixo em relação aos outros.

Na figura 4.13, é possível observar que os provetes de 800°C e 1000°C continuam a manter um comportamento ideal independentemente do número de ciclos sofridos. No entanto os provetes de 1200°C continuam a apresentar valores de tensão de ruptura inferiores aos de 800°C e 1000°C. Comparando este último gráfico analisado, com o gráfico da figura 4.11, consegue-se ver perfeitamente que o número de choques térmicos a 1200°C sofridos, influencia o valor da tensão de ruptura.

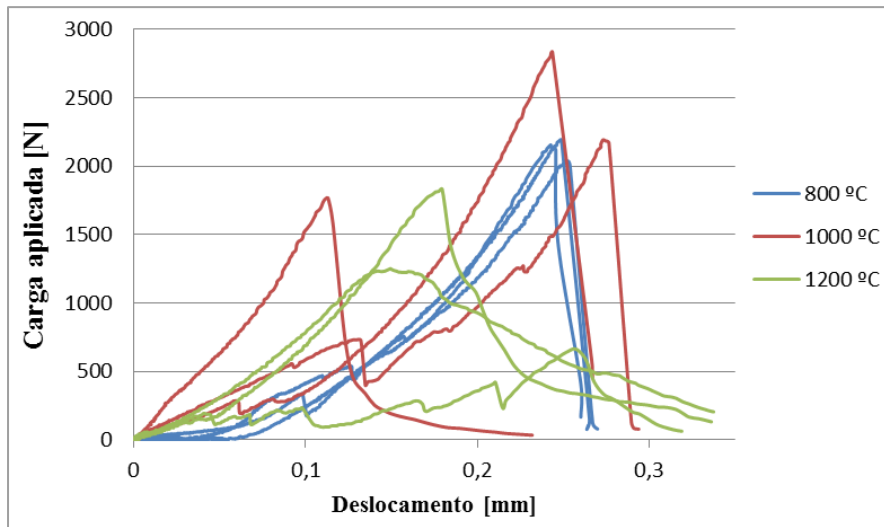


Figura 4.11- Curva carga-deslocamento para os provetes que suportaram 5 ciclos térmicos.

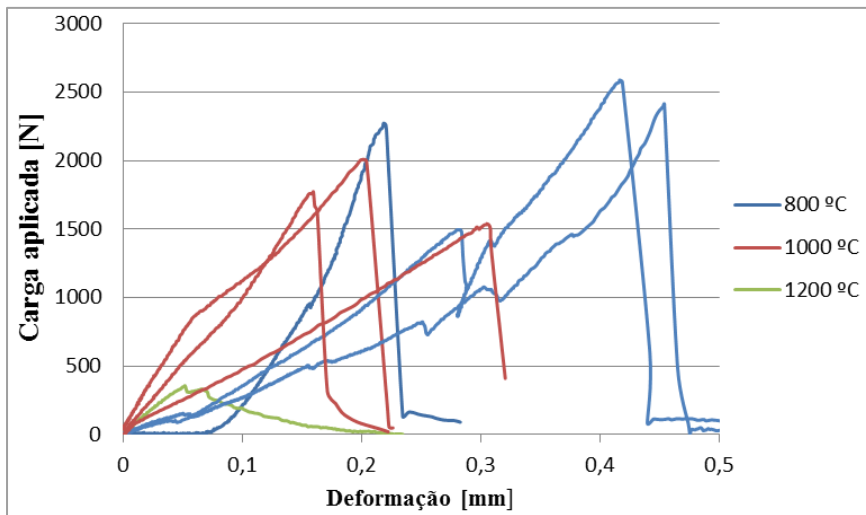


Figura 4.12- Curva carga-deslocamento para os provetes que suportaram 10 ciclos térmicos.

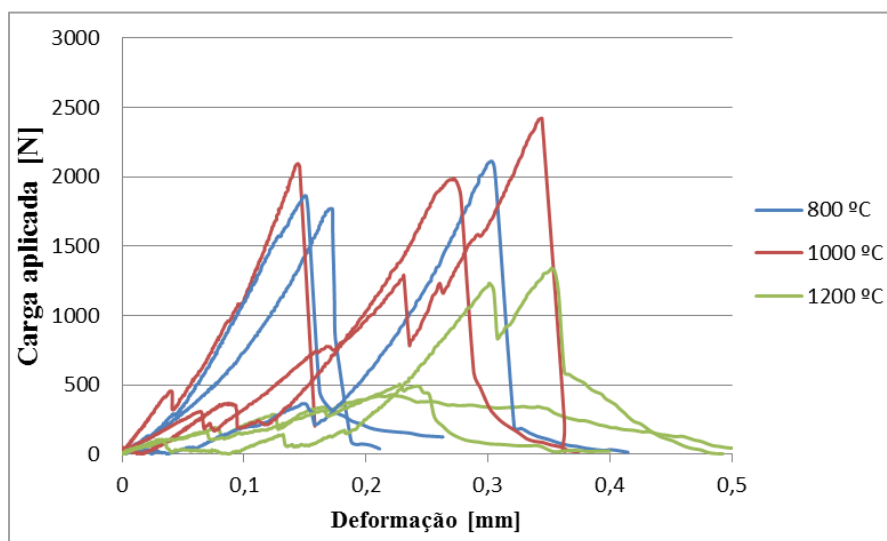


Figura 4.13- Curva carga-deslocamento para os provetes que suportaram 15 ciclos térmicos.

Tabela 4.5- Propriedades mecânicas dos provetes que suportaram 5, 10 e 15 choques térmicos a 1200°C

	C (1200 °C)	K_{Ic} (Mpa.m ^{1/2})	MOR (Mpa)	E_{dyn}^* (Gpa)	γ_{wof} [J/m ²]	R'''' [m]	R_{st}^{**} [m ^(1/2) °C]
5 ciclos	C1N5	3,23	44,82	251,71	199,05	0,032	3,388
	C2N5	1,17	16,27	266,37	80,99	0,104	2,101
	C3N5	2,21	30,62	263,65	248,98	0,090	3,702
	Média	2,20	30,57	260,58	176,34	0,075	3,064
	Desvio padrão	1,03	14,27	7,80	86,27	0,038	0,849
10 ciclos	C1N10	0,56	7,83	236,50	-	-	-
	C2N10	-	-	240,57	-	-	-
	C3N10	0,58	8,12	258,77	33,03	0,166	1,361
	Média	0,57	7,98	245,28	11,01	-	-
	Desvio padrão	0,01	0,20	11,86	-	-	-
15 ciclos	C1N15	0,76	10,50	233,46	129,8869	0,352	2,842
	C2N15	2,17	30,16	238,67	195,7995	0,066	3,451
	C3N15	0,89	12,32	238,94	86,79825	0,175	2,296
	Média	1,27	17,66	237,03	52,23	0,198	2,863
	Desvio padrão	0,78	10,86	3,09	54,90	0,145	0,578

*Valor final ** $\alpha=8.3 [\times 10^{-6}/^{\circ}C]$

A tenacidade mínima em estado plano de deformação, calculada nas várias amostras de teste, encontra-se dentro dos valores apresentados na literatura ^(34,35,62), excepto os valores das amostras presentes na tabela 4.5, correspondente aos ensaios de 1200°C. No entanto o valor do módulo de ruptura à flexão, nas amostras de referência (tabela 4.2) apresenta valores mais baixos em comparação ao descrito na literatura ^(1,34,35), mas entre os valores da própria literatura existe discrepância. Em relação à energia da fractura é possível verificar uma certa discrepância de valores entre provetes que sofrem ensaios de choque térmico idênticos.

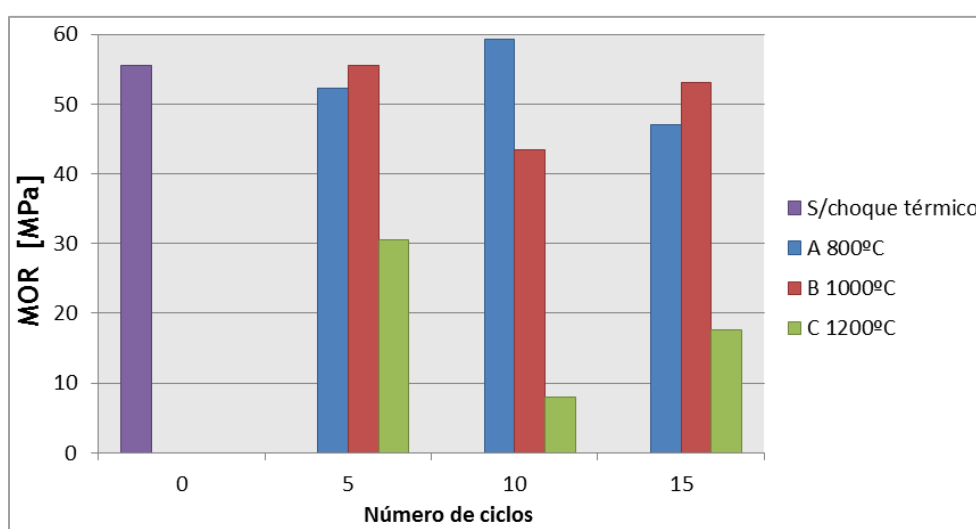


Figura 4.14- Resistência mecânica (MOR), em função dos ciclos de choque térmico e respectivas temperaturas.

Os valores médios para a resistência mecânica após a degradação do material em função do número de ciclos de choque térmico, são comparados na figura 4.14. Observa-se de uma forma global que o valor médio do MOR a 1200°C apresenta sempre um valor menor em relação aos outros casos. O caso do choque térmico a 1200°C é o único onde o número de ciclos, aparenta contribuir para a degradação do material. Na situação dos 800°C e 1000°C verifica-se que o material tem uma resistência mecânica aparentemente igual ao material de referência.

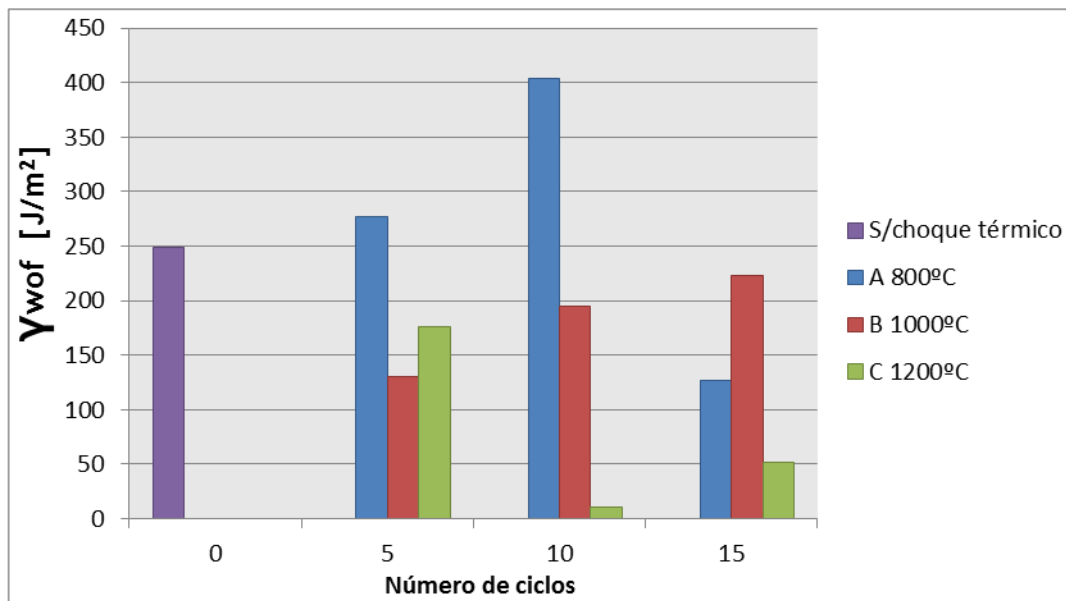


Figura 4.15- Energia de fractura, em função dos ciclos de choque térmico e respectivas temperaturas.

Da análise da figura 4.15, constata-se que o material depois de sofrer choque térmico pode apresentar um valor de energia de fractura superior ao inicial. Outra informação contida neste gráfico é que a severidade do choque térmico pode contribuir para o aumento da energia da fractura. Por exemplo, o teste de 5 ciclos a 1200°C apresenta uma energia de fractura superior ao teste de 5 ciclos a 1000°C, outro caso é o ensaio de 15 ciclos, em que a energia de fractura a 1000°C é superior à de 800°C. Esta situação pode ser explicada pela informação encontrada na literatura, em que é descrito que o aparecimento de microtrincas favorece o aumentam da energia de fractura⁽⁷⁰⁾.

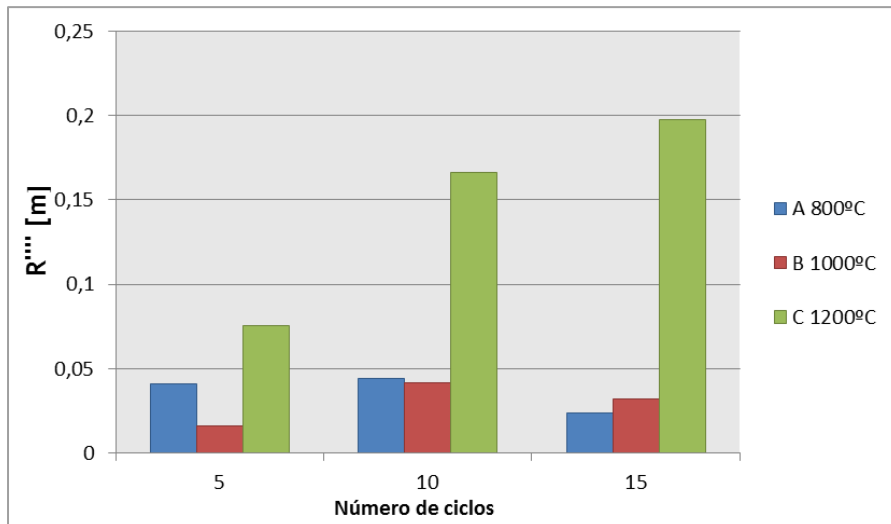


Figura 4.16- R'''' em função do número dos ciclos de choque térmico e respectivas temperaturas.

A figura 4.16 mostra claramente que os maiores valores de R'''' estão presentes nos ensaios de 1200°C. No caso do ensaio a 1200°C também se verifica que o aumento do número de ciclos térmicos, contribui para o aumento de R'''' . Assim podemos considerar que o aumento do número de ciclos nesta situação contribui para a diminuição do comprimento final atingido por uma fissura inicialmente curta que se propaga devido ao choque térmico.

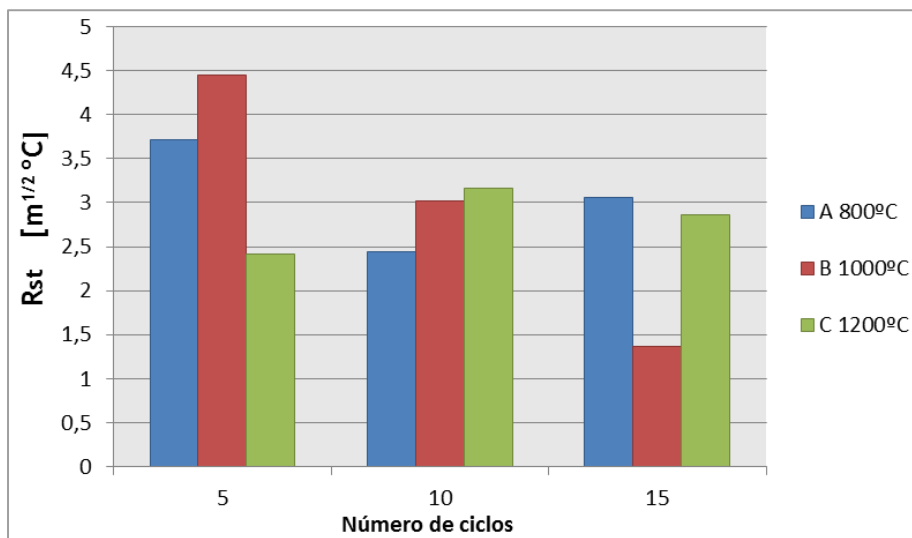


Figura 4.17- R_{st} em função do número dos ciclos de choque térmico e respectivas temperaturas.

Da análise da figura 4.17 é observável que o R_{st} no caso do ensaio a 1000°C, este vem proporcionalmente a descer com o aumento do número de ciclos. No caso do ensaio a 800°C e 1200°C não se verifica esta descida proporcional.

Capítulo 5

Conclusões

Os resultados obtidos em parceria com a execução prática permitiram retirar conclusões sobre os danos gerados pelo choque térmico e os métodos de avaliação utilizados. Neste presente capítulo é mencionado as críticas positivas e negativas, que favoreceram ou limitaram as conclusões finais.

5.1 Conclusões sobre o trabalho desenvolvido

A utilização de um aparelho de ultra-sons comercial “TICO Proceq” demonstrou ser um equipamento capaz de acompanhar a degradação sofrida pelo choque térmico num betão refractário. Entretanto a leitura da velocidade de propagação do pulso ultra-sónico requer alguma astúcia e cuidado. Para se obter leituras correctas é necessário que as superfícies que vão entrar em contacto com os transdutores estejam planas, de modo a permitir uma maior área de contacto. O líquido acoplante ajuda a minimizar o problema de existir zonas em que a face do transdutor não encosta perfeitamente na superfície do material, no entanto é preciso ter em consideração que a quantidade de acoplante influencia a medição. Para se realizar um correcto acompanhamento na degradação do material, é necessário ir colocando acoplante até atingir leitura máxima da VS repetidamente. Assim tem se a certeza que a quantidade de líquido acoplante é satisfatória e se após um ciclo de choque térmico essa VS não se repetir, significa que ocorreu degradação do material. O material em estudo deve sempre ser lido à mesma temperatura, pois a temperatura influencia a medição da VS.

A leitura da VS permitiu constatar que existe uma queda do MOEd nos primeiros ciclos de choque térmico, independentemente da temperatura de ensaio. O número de ciclos térmicos necessários para a estabilização do MOEd, aumenta com a diferença de temperatura suportada pelo betão refractário. A temperatura de ensaio a 1200°C demonstrou ter a capacidade de diminuir cerca de 45% o valor MOEd.

As imagens obtidas no microscópio metalográfico confirmaram que as fissuras devido ao choque térmico tende aparecer em zonas de concentração de tensões e na superfície do material.

O betão refractário demonstrou que caso sofra um choque térmico na ordem dos 1200°C, este vai sofrer conseqüentemente uma perda do MOR, esta perda é acentuada, com o aumento de ciclos térmicos sofridos. No caso dos 800°C e 1000°C o material demonstrou que o seu valor de MOR se mantém independentemente de ter sofrido uma variação de temperatura brusca.

O aumento da energia da fractura nos primeiros ciclos térmicos a 800°C, deve-se possivelmente ao aparecimento de um tipo de microfissuras benéficas. Com o aumento de ciclos térmicos a 1200°C, as fissuras presentes tendem a diminuir o seu comprimento final atingido. Em todas as situações, verificou-se que a degradação ocorrida pelo choque térmico, contribui para a diminuição da diferença de temperatura mínima necessária para iniciar a propagação de fissuras longas.

No desenvolvimento deste trabalho, conclui-se que o aparelho comercial “ TICO Proceq” consegue acompanhar a queda do MOEd através da leitura da VS registada após cada ciclo térmico sofrido. No caso dos ensaios a 1200°C verificou-se uma descida acentuada no MOEd, entretanto os ensaios destrutivos demonstraram que nesta situação o MOR também apresenta uma descida em relação às amostras que não sofreram choque térmico. A veracidade deste facto, mostra que quando existe uma perda significativa do MOEd, tem-se logo o conhecimento que a resistência mecânica do betão também se perdeu. A vantagem de se conseguir determinar o MOEd desta simples forma, permite realizar uma estimativa do estado de degradação de um revestimento refractário sem o danificar.

Os resultados experimentais destrutivos (ensaios mecânicos) dependem fortemente do número de amostras. Assim seria importante aumentar o número de provetes para consolidar a informação relacionada com a mecânica da fractura. Por outro lado não é habitual relacionar ensaios de velocidade sónica com mecânica da fractura o que condicionou a geometria dos corpos de prova.

5.2 Sugestões para trabalhos futuros

Nos parágrafos seguintes são mencionados alguns estudos que podem ser realizados futuramente.

O MOEd ao fim de suportar 15 ciclos térmicos no ensaio de choque térmico a 800°C e a 1000°C apresenta uma nítida estabilização, no caso do ensaio a 1200°C verifica-se uma estabilização menos nítida. Um aumento bastante significativo de ciclos térmicos permitiria com mais confiança, afirmar que ao fim de um certo número de ciclos, o MOEd estabiliza.

Um acompanhamento mais pormenorizado entre o número de ciclos térmicos e as imagens obtidas no microscópio metalográfico pode de uma forma mais detalhada, perceber a relação entre o crescimento das trincas e a perda do MOEd.

No caso mais desfavorável o choque térmico a 1200°C contribui significativamente para a perda da resistência mecânica, a inserção de uma pequena quantidade de whiskers poderia ser uma tentativa de melhorar as qualidades do betão.

Por último seria importante avaliar se a utilização do método UPVT no estudo da perda do MOEd é eficaz em outros MR, em que as propriedades como a porosidade, coeficiente de expansão térmica e o MOEd são diferentes.

Referências Bibliográficas

- [1] Segadães, A.M.B., “*Refractários*”, Universidade de Aveiro, Aveiro, Portugal, 1997.
- [2] Ferrari, C. R. and Rodrigues, J. A., “Refratários de alumina contendo agregado de mulita-zircônia: aspectos microestruturais”, *Cerâmica*. 2000, vol.46, n.298, pp. 83-90.
- [3] Amaral, L. F.; Salomão, R.; Frollini, E.; Pandolfelli, V. C.-“Mecanismos de hidratação do óxido de magnésio”, *Cerâmica*, 2007, vol.53, n.328, pp. 368-372
- [4] Onadia, N. P.; Studart, A. R.; Suster, M.; Pandolfelli, V. C., “Processamento de concretos refratários zero-cimento contendo alumina e microsilica”, *Cerâmica*, 2000, vol.46, n.297, pp. 28-33
- [5] Quintela, M. A.; Melo T.M.F.; Lage, I. J.; Pandolfelli, V.C., “Análise da resistência ao choque térmico de refratários contendo carbono”, *Cerâmica*, 2001, vol.47, n.304, pp. 174-179.
- [6] Pinto, D.G. - “*Comportamento Termomecânico de um Betão Refractário de 100% Alumina para Aplicações Monolíticas*”, Tese de Doutoramento em Engenharia Mecânica, Universidade da Beira Interior, Covilhã, Portugal, Outubro, 2011.
- [7] Callister, Jr. William, D., “*Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução*”, 7ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.
- [8] Smith, F. W., “*Princípios de Ciência e Engenharia dos Materiais*”, 3ª ed., Alfragide, Portugal, Mc Graw-Hill, 1996.
- [9] Askeland, D. R., “*Ciencia e ingeniería de los materiales*”, 3 ed. Madrid: International Thomson Editores, 1999. Noyes Publications
- [10] Carniglia, S.C.; Barna G.L., “*Handbook of Industrial Refractories Technology: Principles, Types, Properties and Applications*”, Noyes Publications, 1992.
- [11] Pesquisa de imagens Google. Bessemer Converters. Acedido em 14/11/2012, em: <http://www.smarttinc.com/content/newsletter-september-2012>.
- [12] Pesquisa de imagens Google. Siemens-Martin. Acedido em 14/11/2012, em: http://bentley.umich.edu/research/guides/detroit/detroit_search.php?heading=3
- [13] Pesquisa de imagens Google. Electric arc furnace. Acedido em 14/11/2012, em: <http://www.walzenirle.com/pt-br/empresa/historia/>
- [14] Kreuels, N. , “A view on the European Refractory Industry”, *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* , V.48, 2009, pp.245-254.
- [15] Pesquisa Google. Mercado refractário. Acedido em 8/12/2012, em: <http://www.skrin.com/analytics/reviews/daily/default.asp>
- [16] Pivinskii, Y.E; Us'yarov.O.G, “*Scientific research and developments- new generation of unshped refractories*”, *Journal Refractories and Industrial Ceramics*, V.47, Nº1, 2006, pp.30-35.
- [17] Kayama, T. Yoshitomi, J., “*Recent Trends of Refractories for Steelmaking in Japan*”, *Refractories WorldForum*, V.4, October 2012, pp.40-44.

[18] Miller, J., “*Today’s Refractory Market and the Refractory Market of the Future*”. XXIX Congresso da Associação Latino-americana de Fabricantes de Refractários (ALAFAR), 15-37, Dezembro, 2000.

[19] Charles A. Schacht, “*Refractories Handbook*”, Marcel Dekker, New York, U.S.A, 2004.

[20] Aksel’ros, L.M, “*Production and equipment- Development of refractory production in the world and in Russia, new technologies*”, Journal Refractories and Industrial Ceramics, V.52, Nº2, July 2011, pp.95-98.

[21] Pesquisa Google. Mercado refractário. Acedido em 19/11/2012, em: http://www.mzweb.com.br/magnesita/web/conteudo_pt.asp?idioma=0&tipo=19267&submenu=1&img=19256&conta=28#3

[22] Buhr, A.; Graf, W.; Power, L.M.; Amthauer, K., “Almatis global product concept for the refractory industry”, Acedido em: 08/12/12 em : <http://www.almatis.com/download/technical-papers/UNITECR05-180.pdf>

[23] Pesquisa Google. Mercado refractário. Acedido em 19/11/2012, em: <http://www.freedoniagroup.com/brochure/24xx/2457smwe.pdf>

[24] Pesquisa Google. Mercado refractário. Acedido em 19/11/2012, em: <http://www.pre-europe.eu/en/downloads>.

[25] WORLD STEEL ASSOCIATION. World Steel in Figures 2012. Acedido em: 07/12/2012 em: <http://www.worldsteel.org/publications/bookshop.html>

[26] Pesquisa Google. Mercado refractário. Acedido em 9/12/2012, em: <http://economico.sapo.pt/public/uploads/banners/PME2012.pdf>

[27] Relatório estrutural da empresa Abrigada- Companhia nacional de refractários, S.A. Acedido em 09/12/12 em: <http://www.einforma.pt/relatorios-empresas>

[28] Ferreira, S., Gomes Correia, A., Roque, A.J. e Cavalheiro, A. Utilização de materiais não tradicionais em trabalhos geotécnicos - Valorização das escórias nacionais. XI Congresso Nacional de Geotecnia, SPG, Coimbra, 8-11 Abril, 8 p. (2008)

[29] Barros, M.C; Bello.P; Roca,E; Casares,J.J, “Integrated pollution prevention and control for heavy ceramic industry in Galicia (NW Spain)”, Journal of Hazardous Materials, Nº141, 2007, pp 682.

[30] Craig, A.M.G., “Principals of refractory use - A physiochemical overview”, Colloquium-Pyrometallurgy, Mintek, Randburg, South Africa, 20-21 May 1997.

[31] ASTM C401-91: Standard Classification of Alumina and Alumina-silicate Castable Refractories. West Conshohocken, American Society for Testing and Materials, 2005.

[32] Lee, W.E.; Vieira, W.; Zhang, S.; Ghanbari, A.; Sarpoolaky, H.; Parr, C., “*Castables refractory concretes*”, Internacional Materials Review, V.46, N.º3, 2001, pp.145-167.

[33] Studart, A. R.; Zhong, W.; Pandolfelli, V. C., “ Obtenção de concretos auto-escoantes zero-cimento a partir do controle reológico da matriz”, *Cerâmica*, V.46, N.º297, 2000, pp. 22-27.

[34] Shackelford, J. F.; Doremus, R. H.; , “Ceramic and Glass Materials: Structure, Properties and Processing”, 1st Ed. Springer: New York, USA, 2008, Chap. 1, pp. 2-3.

[35] Cardarelli, F. C. Doremus; “Materials Handbook: A Concise Desktop Reference”, 2st Ed. Springer: New York, 2008, Chap. 10, pp. 600-610.

- [36] Souza, S. P; Souza S. H; Toledo S. P. , “Standard transition aluminas: Electron microscopy studies”. *Materials Research*, V.3, N.º4, 2000, pp.104-114.
- [37] Harper, C. A.; “Hanbook of Ceramics, Glasses, and Diamonds: Advanced Ceramics”, New York: Mc Graw-Hill, 2001, Chap.1, pp. 15-20.
- [38] Boch, P; Nièpce, J.C; “Ceramic materials: processes, properties and applications”, London: ISTE, 2007, Chap 6, pp. 200-216.
- [39] Chiaverini, Vicente. Tecnologia Mecânica. Vol III. 2Ed. São Paulo: McGraw-Hill, 1986, Capítulo VI, pp.57-58.
- [40] Shackelford, J. F; Ciência dos Materiais, 6 Ed. São Paulo: Prentice Hall, 2008.
- [41] Esquivei, J. F.T; Barros, M. M. S. B., “ Choque térmico nos revestimentos de argamassa”, Boletim Técnico da Escola Politécnica da USP- BT/PCC/538,2009.
- [42] Data sheets Alumina tabular Almatis. Disponível em:
http://www.almatis.com/download/data-sheets/GP-RCP_001_Tabular_T60_T64_0812.pdf
- [43] Data sheets reativa CT3000 SG Almatis. Acedido em 15/02/13, em:
http://www.almatis.com/download/data-sheets/gp-rcp_008_ceramics.pdf
- [44] Downs, A.J; Chemistry of Aluminium, Gallium, Indium and Thallium, 1 st ed.New York: Chapman & Hall, 1993, pp. 256.
- [45]Patente Portuguesa 103432 (2008)
- [46] Silva, A.M.P.,“*Modelação Estatística da Composição Granulométrica de um Betão Refractário de Alumina Auto-Escoante sem Cimento*”, Tese de Doutoramento em Engenharia Mecânica, Universidade da Beira Interior, Covilhã, Portugal, 2006.
- [47] Bortolai, R; Studart, A. R; Zhong, W; Pandolfelli,V.C.,“*Avaliação de dispersantes para produção de concretos refractários zero-cimento*”,43º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2 a 5 de junho de 1999,Florianópolis,Santa Catarina, Brasil.
- [48] Pesquisa Google. tecnotest. Acedido em 27/02/13, em:
<http://www.tecnotest.it/pdfita/ita%202.2%20cementi.pdf>
- [49] Arnosti, JR. S; Innocentini, M. D. M; Pandolfelli,V.C.,“*Variáveis críticas no processo de secagem de concretos refractários*”, *Cerâmica*, 1999, vol.45, n.292-293, pp.107-118.
- [50] Salomão, R.; Bittencourt, L. R. M.; Pandolfelli, V. C.,“*Aditivos de secagem para concretos refratários: pó de alumínio e fibras poliméricas*”, *Cerâmica*, 2008, vol.54, n.330, pp. 259-267.
- [51] Silva, A.G.P.; Júnior, C.A.,“*A sinterização rápida: sua aplicação, análise e relação com as técnicas inovadoras de sinterização*”, *Cerâmica*, 1998, v. 44, n. 290, pp.225-232.
- [52] Manson, S. S., “*Behavior of Materials Under Conditions of Thermal Stress*” NACA TN-2933, National Advisory Committee for Aeronautics, July 1953, pp. 337.
- [53] Cunha-Duncan, F. N; Bradt, R. C.,“*Fatura de refractários*”, *Cerâmica*, 2003, vol.49, n.312, pp. 199-215.

[54] Pereira, A.H.A. , “Avaliação do dano por choque térmico em concretos refratários via espectroscopia acústica ressonante não-linear ”, Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos, São Paulo, Brasil, Março de 2012.

[55] Posarac, M.; Dimitrijevic, M.; Volkov-Husovic, T.; Majstorovic, J.; Matovic, B.; “ *The ultrasonic and image analysis method for non-destructive quantification of the thermal shock damage in refractory specimens*”, Materials and Design, 2009, vol.30, pp. 3338-3343.

[56] Boccaccini, D. N.; Romagnoli, M.; Kamseu, E.; Veronesi, P.; Leonelli, C.; Pellacani, G. C.; “ *Determination of thermal shock resistance in refractory materials by ultrasonic pulse velocity measurement*” Journal of the European Ceramic Society, 2007, vol.27, pp. 1859-1863.

[57] Manual de instruções “tico proceq”, Switzerland 1998. Disponível em:
http://www.abmbv.nl/files/proceq_tico_user_manual_en.pdf

[58] British Standard BS 1881; Part 203; Testing Concrete: Recommendations for Measurement of Velocity of Ultrasonic Pulses in Concrete, London, British Standard Institution, 1986.

[59] ASTM C597-83: Standard Test Method for pulse Velocity Through Concrete, Philadelphia, American Society for Testing and Materials, 1983.

[60] Nepomuceno, M.C.S. , “ *Ensaio não destrutivo em betão*”, Trabalho de síntese, Provas de aptidão pedagógica e capacidade científica (Engenharia Civil), Universidade da Beira Interior, 1999.

[61] Boccaccini, D. N.; Cannio, M.; Volkov-Husoviæ, T. D.; Kamseu, E.; Romagnoli, M.; Veronesi, P.; Leonelli, C.; Dlouhy, I.; Boccaccini, A. R., “ *Service life prediction for refractory materials.*”, Journal of materials Science, 2008, vol.43, pp. 4079-4090.

[62] Wachtman, J. B.; Cannon, W. R.; Matthewson, M. J.; “Mechanical Properties of Ceramics”, 2nd. ed.; John Wiley & Sons, Inc.: New York, USA, 2009, Chap. 6, pp. 95-96.

[63] Buena, S.; Bergerb, M.H.; Morena, R.; Baudin, C.; “ *Fracture behaviour of microcrack-free alumina-aluminium titanate ceramics with second phase nanoparticles at alumina grain boundaries*”, Journal of the European Ceramic Society, 2008, v. 28, n. 10, pp.1961-1971.

[64] Prieto, G.A. ; Baudin, C.; “ *Crack mouth opening displacement controlled fracture tests of brittle ceramics*”, Journal of the European Ceramic Society, 2010, v.30, n. 16, pp.3297-3302.

[65] Fischer, H.; Waandich, A.; Telle, R., “ *Influence of preparation of ceramic SEVNB specimens on fracture toughness testing results*”, Dental Materials, 2008, vol.24, pp. 618-622.

[66] Gogotsi, G. A. “ *Fracture toughness of ceramics and ceramic composites*”, Ceramics Internacional, 2003, vol.29, pp. 777-784.

[67] Nakayama, J., “ *Direct measurement of fracture energies of brittle heterogeneous materials*”, Journal of the American Ceramic Society, 1965, v. 18, n. 11, pp.583-587.

[68] Guinea, G.V.; Pastor J. Y.; Planas, J.; Elices, M. , “ *Stress intensity factor compliance and CMOD for a general three point bend beam* ”, International Journal of Fracture, 1998, vol.89, pp. 103-116.

[69] Barinov, S.M.; “High-temperature fracture behavior of porous zircônia ceramics”, Materials Science and Engineering, 1992, v.54, n.2, pp.11-14.

[70] Aksel, C. ; Warren, P.D.; Riley, F.L. ;“ *Fracture behaviour of magnesia and magnesia-spinel composites before and after thermal shock*”, Journal of the European Ceramic Society, 2004, v. 24, n. 8, pp.2407-2416.

Anexos

Anexo A - Velocidade sónica

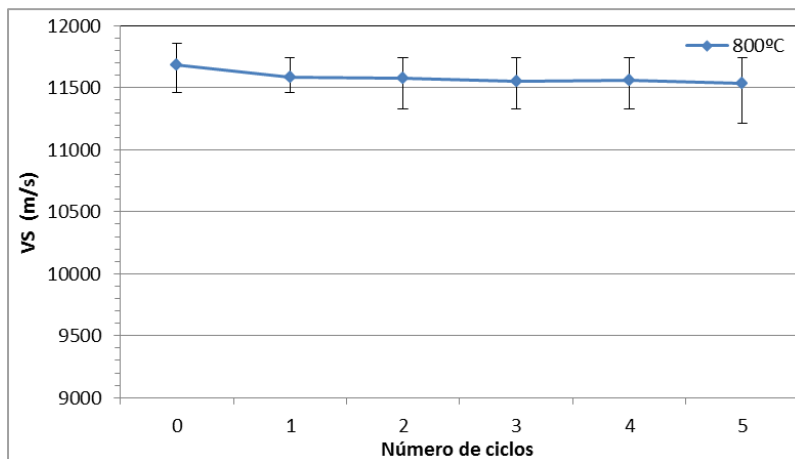


Figura A.1- Valor médio da leitura da velocidade-sónica com as respectivas leituras máximas e mínimas registadas, para o ensaio de 5 ciclos a 800°C.

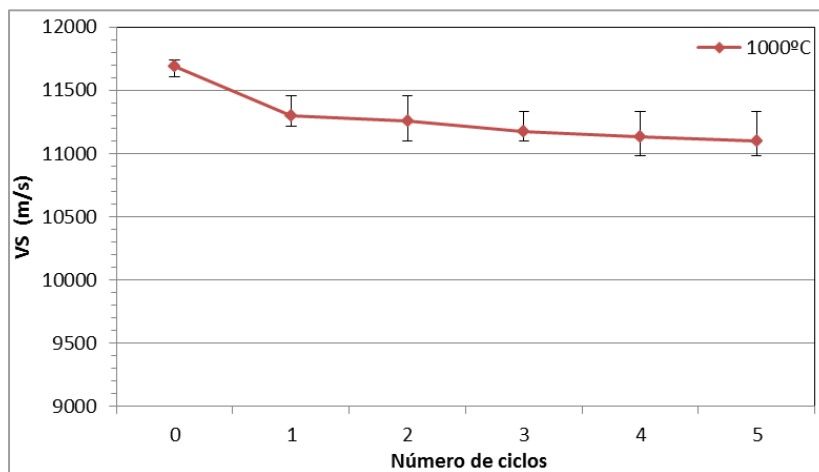


Figura A.2- Valor médio da leitura da velocidade-sónica com as respectivas leituras máximas e mínimas registadas, para o ensaio de 5 ciclos a 1000°C.

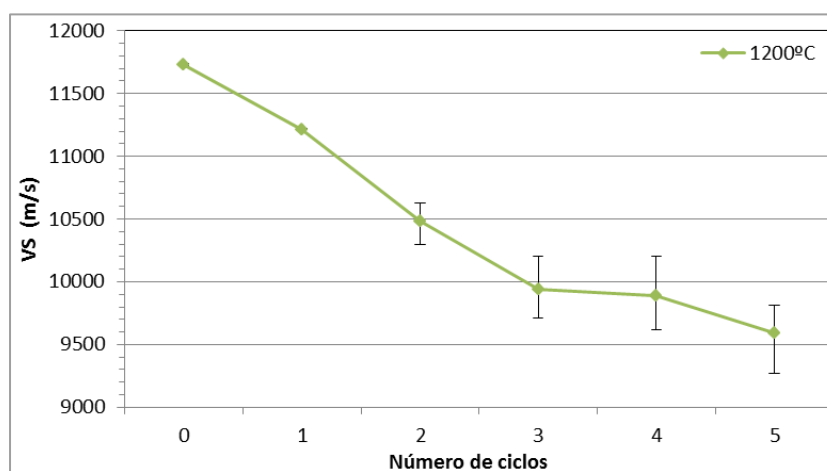


Figura A.2- Valor médio da leitura da velocidade-sónica com as respectivas leituras máximas e mínimas registadas, para o ensaio de 5 ciclos a 1000°C.

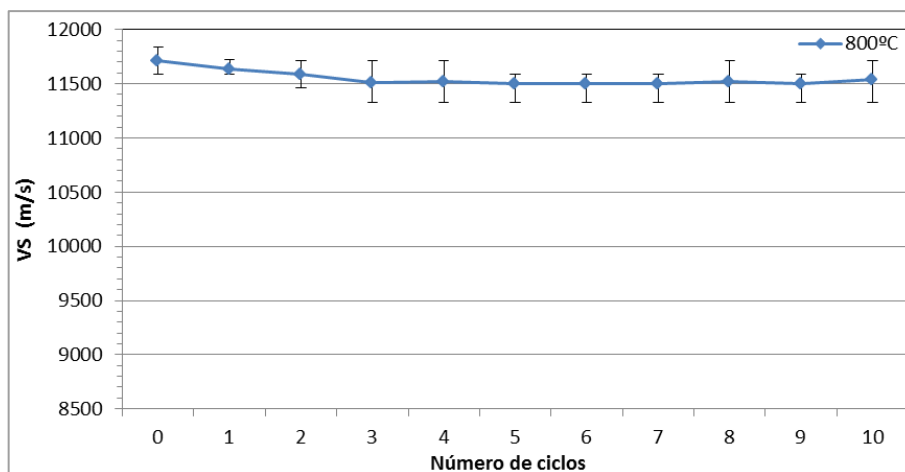


Figura A.4- Valor médio da leitura da velocidade-sónica com as respectivas leituras máximas e mínimas registadas, para o ensaio de 10 ciclos a 800°C.

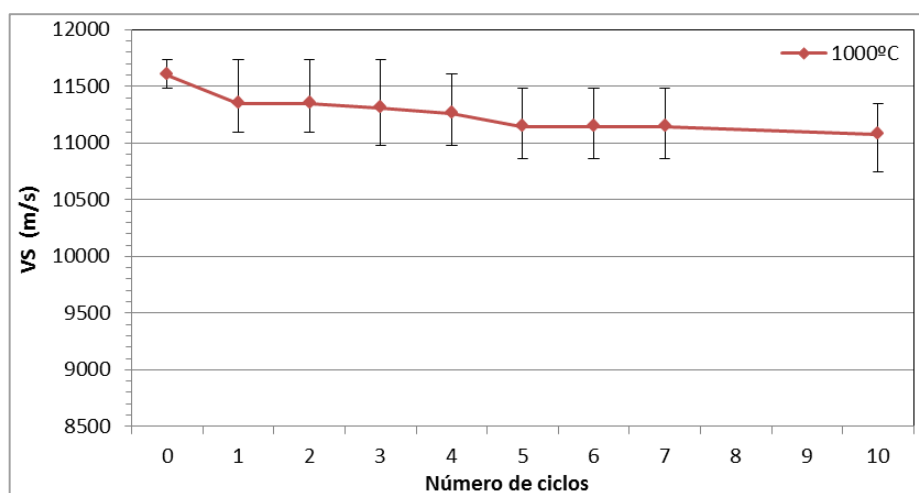


Figura A.5- Valor médio da leitura da velocidade-sónica com as respectivas leituras máximas e mínimas registadas, para o ensaio de 10 ciclos a 1000°C

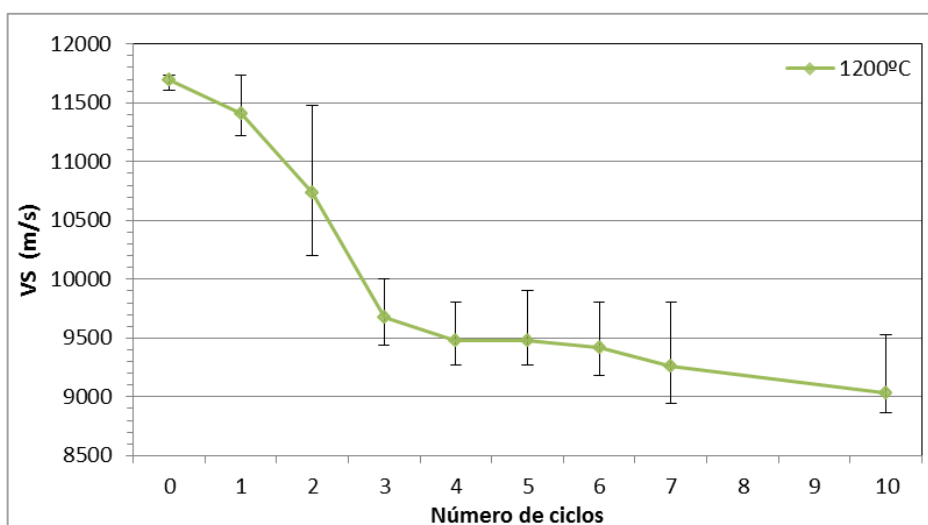


Figura A.6- Valor médio da leitura da velocidade-sónica com as respectivas leituras máximas e mínimas registadas, para o ensaio de 10 ciclos a 1200°C.

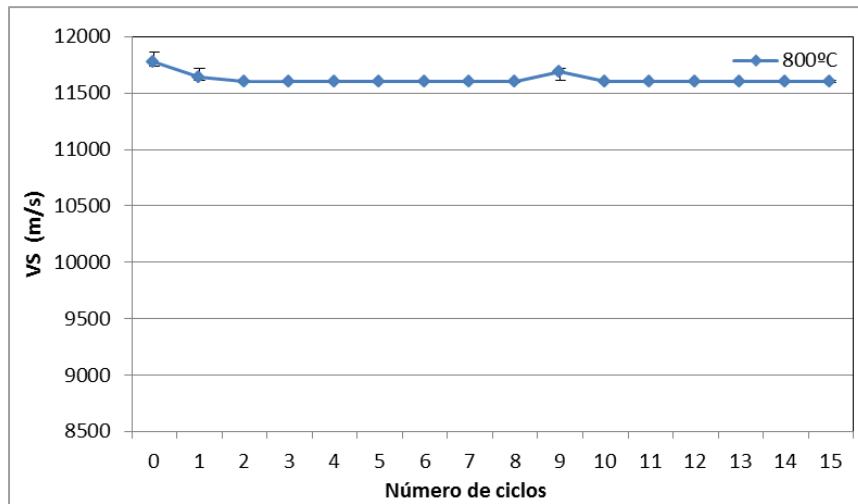


Figura A.7- Valor médio da leitura da velocidade-sónica com as respectivas leituras máximas e mínimas registadas, para o ensaio de 15 ciclos a 800°C.

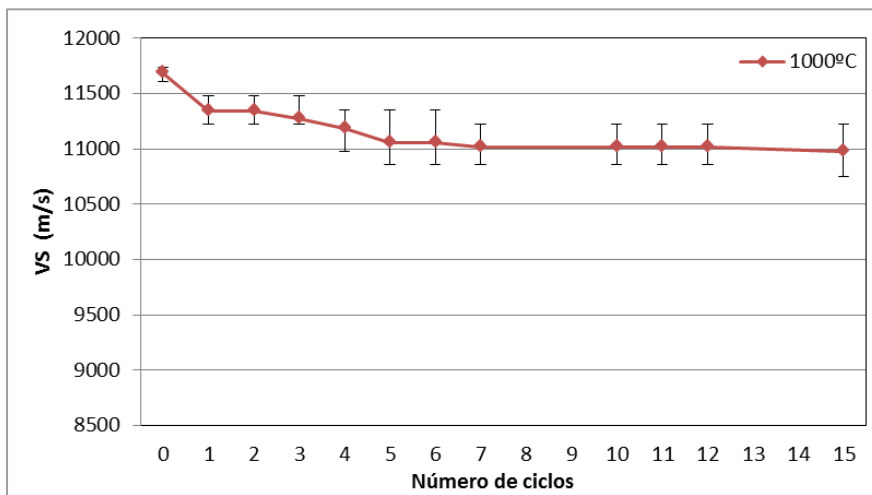


Figura A.8- Valor médio da leitura da velocidade-sónica com as respectivas leituras máximas e mínimas registadas, para o ensaio de 15 ciclos a 1000°C.

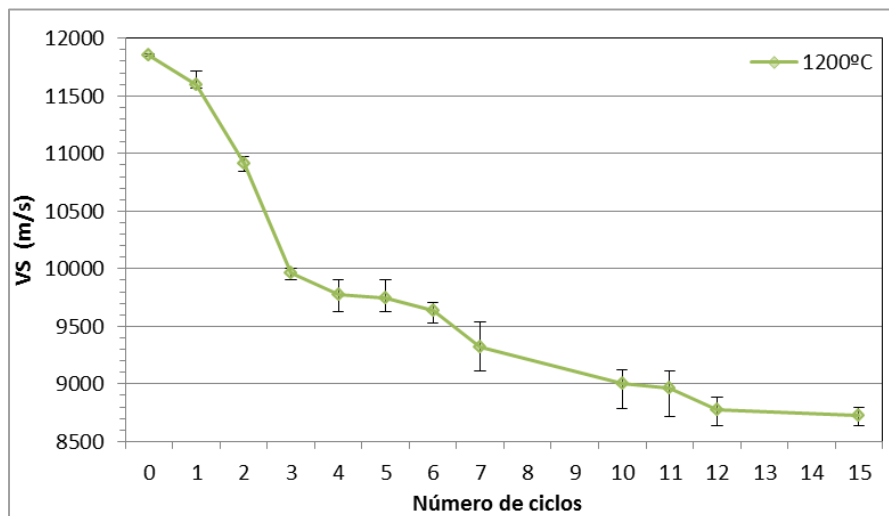


Figura A.9- Valor médio da leitura da velocidade-sónica com as respectivas leituras máximas e mínimas registadas, para o ensaio de 15 ciclos a 1200°C.

Anexo B-Imagens de radiação emitida a diferentes temperaturas

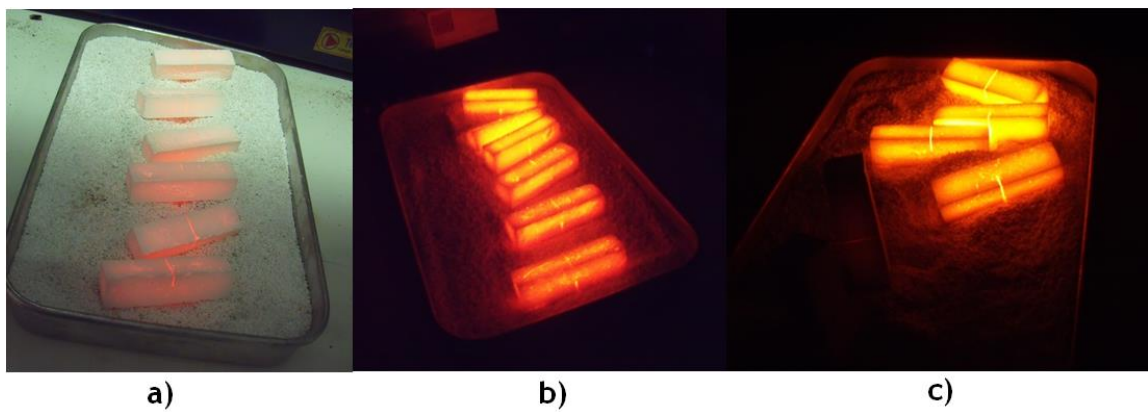


Figura B.1- Temperaturas de ensaio: a) ensaio a 800°C; b) ensaio a 1000°C; c) ensaio a 1200°C.

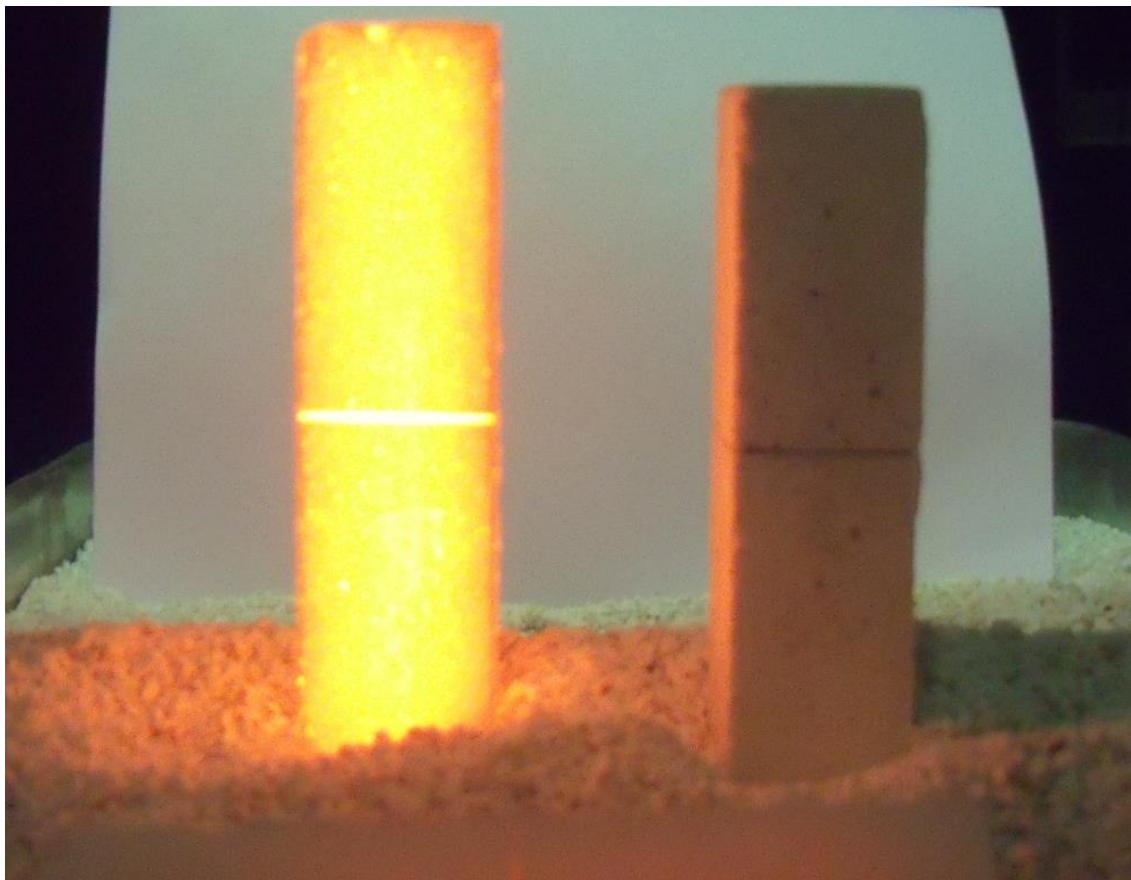


Figura B.2- Comparação entre um provete a 1200°C e um provete à temperatura ambiente.